

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI



Introducere în studiul chimiei fizicale

Metodele termodinamice


**P E T R U
B O G D A N**

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI



Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași aniversează un secol și jumătate de la momentul fondării sale, care este, în același timp, momentul inaugural al învățământului superior românesc, organizat pe baze moderne.

Colecția EXCELLENTIA - 150, coordonată de prof. univ. dr. Gheorghe Iacob, își propune să reunească lucrări reprezentative – stabilite de fiecare facultate –, dedicate personalităților vieții universitare ieșene.



Redactor: M. Pricop

Coperta: Manuela Oboroceanu

Tehnoredactori: Florentina Crucerescu, Adrian Bîrzu, Ana Stan,
Liliana Hîncu, Florin Vaipan

ISBN 978-973-703-557-8

© Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”, 2010
700109 – Iași, str. Pinului, nr. 1A, tel./fax: (0232) 314947
[http:// www.editura.uaic.ro](http://www.editura.uaic.ro) e-mail: editura@uaic.ro

Introducere în studiul chimiei fizicale

Metodele termodinamice



**P E T R U
B O G D A N**

**Ediție îngrijită de
Adrian Bîrzu**

**Studiu introductiv de
Mircea-Odin Apostu**



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI

2 0 1 0

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
BOGDAN, PETRU

Introducere în studiul chimiei fizicale / Petru Bogdan; ed. îngrijită de Adrian Bîrzu. - Iași : Editura Universității "Al. I. Cuza", 2010
ISBN 978-973-703-557-8

I. Bîrzu, Adrian (ed.)

544

TABLA DE MATERII

Notă asupra ediției / 7

Studiu introductiv / 9

Publicațiile lui Petru Bogdan / 17

Prefața autorului / 19

Introducere. Mișcare ordonată și dezordonată. Reprezentare grafică. Distilare izotermă / 21

Capitolul I.

Legea I a termodinamicii. Aplicații. Călduri specifice la gazele perfecte. Entropie la gaze perfecte. Procese izoterme, adiabatic. Raportul K al căldurilor specifice C_p și C_v . Gaze reale. Schimbări de stare și legea I. Termochimie. Călduri de ardere / 29

Capitolul II.

Legea a II-a a termodinamicii. Metodele pentru aplicarea legii a II-a. Aplicații. Schimbări de stare. Topirea. Evaporarea. Lichide comprimate. Termodinamica și capilaritatea. Temperaturi absolute. Degradarea energiei / 93

Capitolul III.

Entropie. Transformări reversibile și nereversibile. Aplicații ale legii a II-a cu ajutorul entropiei. Disocierea gazelor. Izoterma și izocora de reacție. Principiul lui Le Chatelier – Braun. Reacțiile chimice și lucrarea mecanică exterioară. Principiul lui Van't Hoff. Energia liberă. Entropia și probabilitatea de stare. Cazul gazelor perfecte. Legea de împărțire a energiei. Căldurile specifice ale corpurilor solide. Teoria cantelor. Măsura afinității. Principiul lui Van't Hoff. Teorema căldurii / 135

Capitolul IV.

Teoria soluțiilor. Presiunea osmotică. Scoborîrea tensiunii de vapori. Izotonism. Rîdicarea punctului de fierbere. Scoborîrea punctului de congelare. Izoterma de reacție la soluții / 215

Capitolul V.

Determinări de ponduri moleculare. Rezultate. Anomalii la densitățile de vapori. Disociere. Echilibre chimice în sistem omogen, eterogen. Solubilitatea lichidelor. Împărțirea unei substanțe între două faze lichide. Tensiunea de vapori a amestecurilor de lichide. Distilare fracționată / 251

Capitolul VI. Soluții solide / 273

Capitolul VII.

Disociația electrolitică. Metode de determinare a gradului de disociație. Izoterma de reacțiune (Ostwald). Echilibre în soluții de electrolite. Soluții izohidrice. Neutralizarea unui acid cu o bază. Împărțirea unei baze între doi acizi. Hidroliză. Disociația electrolitică a apei. Indicatori. Solubilitatea corpurilor solide. Influențarea solubilității: cazul unui ion comun. Anomalii. Formarea de complexe. Electrolitele puternic disociate / 277

Capitolul VIII.

Influența maselor. Studii de dinamică chimică. Guldberg și Waage. Reacții monomoleculare, bimoleculare, trimoleculare. Echilibre chimice. Reacții în lichide. Tautomerie. Repegiunea de reacție și temperatura. Cataliză. Considerații termodinamice. Substanțe activante. Autocataliză. Fermenți / 315

Capitolul IX.

Acțiuni de suprafață. Adsorbțiune. Sistem gaz-solid; sistem lichid-solid. Procesul de colorare, teoria Witt. Sistem solid-solid. Solubilitatea particulelor de diferite mărimi / 343

Capitolul X.

Fenomenele de difuziune. Legea lui Fick. Teoria lui Nernst. Rezistența de frecare. Pondul molecular din coeficientul de difuziune / 351

Capitolul XI.

Coloide. Studiile lui Graham. Sisteme disperse. Metode de preparare. Presiunea osmotică a coloidelor. Pond molecular. Crioscopia coloidelor. Proprietăți optice. Schimbări de stare la coloide. Cataforeză. Stabilitatea coloidelor. Precipitarea prin alt coloid. Coloide protectoare. Precipitarea cu electrolite. Cataliza prin coloide. Aplicații ale coloidelor / 357

NOTĂ ASUPRA EDIȚIEI

În intervalul 1921-1929, profesorul Petru Bogdan, de la Facultatea de Științe a Universității din Iași, a publicat primul curs de chimie fizică din România, intitulat *Introducere în studiul chimiei fizicale*:

- Partea I, *Teoria cinetică*, a fost publicată în 1921, la editura Casa Școalelor;

- Partea a II-a, *Metodele termodinamice*, partea a III-a, *Introducere în electrochimie* și partea a IV-a, *Radioactivitatea și structura materiei*, au fost publicate la Iași, în 1924, 1928 și, respectiv, 1929, la Institutul de Arte Grafice Viața Românească.

Volumul de față reia integral partea a II-a, păstrându-se inclusiv inconsecvențele terminologice ale autorului și particularitățile lingvistice ale epocii. Publicarea acestuia în colecția EXCELLENTIA - 150 se datorează faptului că este cel mai reprezentativ din seria celor patru volume.

Iași, ianuarie 2010

Adrian Bîrzu

STUDIU INTRODUCATIV

Profesorul Petru Bogdan (1873-1944), personalitate de prim rang a științei, este inițiatorul chimiei fizice în România. A obținut licența la Facultatea de Științe din Iași și, ulterior, lucrează în Germania cu Ostwald și Van't Hoff. Obține titlul de doctor în Germania cu o teză referitoare la numerele de transport ale ionilor. În anul 1924 profesorul Petru Bogdan primește titlul de doctor honoris causa al Universității din Nancy iar în anul 1926 este ales membru titular al Academiei Române.

Paginile următoare sunt o încercare de poziționare a operei profesorului Petru Bogdan în contextul anilor în care și-a desfășurat prodigioasa activitate. Accentul a fost pus pe volumul intitulat *Termodinamica*, fără a uita nici un moment celelalte cărți și articolele de o netăgăduită valoare.

Seriozitatea modului de lucru al profesorului e vizibilă chiar din prefața cărții unde sunt indicate sursele bibliografice principale – tratate de fizică, de chimie „fizică” și jurnale științifice importante ale acelei perioade: „Journal de Chimie Physique”, „Zeitschrift für Physikalische Chemie”, „Zeitschrift für Elektrochemie”. Tot cu această ocazie cititorul este avizat că sunt urmate metodele de expunere specifice chimiei fizice, metode consacrate în acea epocă de către Van't Hoff și Nernst.

În introducere, profesorul Petru Bogdan subliniază importanța metodei termodinamice în formularea principiilor fundamentale ale chimiei. Într-o manieră succintă, sunt evocați oamenii de știință ce au contribuit în mod determinant la dezvoltarea domeniului termodinamicii: Gibbs, Duhem, Planck, apoi Van't Hoff, Nernst, Ostwald, Arrhenius și Le Chatelier.

Deosebit de utile și interesante sunt paginile rezervate recapitulării unor noțiuni fundamentale și „fixării” anumitor termeni. De exemplu, discutând mișcarea ordonată și mișcarea dezordonată, autorul explică distincția clară între lucru mecanic și căldură. Reprezentarea grafică a proceselor în coordonate $p - V$, introdusă de Clapeyron, este explicată și apoi utilizată în

mod elegant pe parcursul cărții.

Noțiunile introduse sunt adesea fixate prin prezentarea de aplicații. De exemplu, în cadrul prezentării „dilatării și comprimării izoterme a unui gaz perfect”, este explicată în mod clar legătura între echilibru și reversibilitate. Precizarea în text sau în notele de subsol a bibliografiei specifice utilizate asigură cititorului posibilitatea accesului la lucrările originale, lucru foarte important pentru o înțelegere completă și corectă a conceptelor.

Conceptele moderne sunt analizate în mod riguros. Astfel, în prezentarea primului principiu al termodinamicii este demontată, plecând în esență de la observații experimentale, teoria „caloricului indestructibil”. Experimentele lui Joule realizate începând cu anul 1842 sunt discutate extensiv, demonstrând astfel clar principiul echivalenței lucrului mecanic și căldurii. Rezultatele experimentelor lui Joule, Hirn etc. sunt exprimate într-o formă concisă, utilizând conceptul de energie a unui sistem. Petru Bogdan concluzionează: „forme de energie se pot transforma unele în altele” și „Nu poate apărea o cantitate nouă a unui fel de energie fără să dispară în același timp o cantitate echivalentă a altei forme de energie.” Astfel în mod elegant se demonstrează imposibilitatea construirii unui *perpetuum mobile* de speța I. Odată enunțat principiul I al termodinamicii, Petru Bogdan se apleacă asupra acestuia și îi dă o interpretare bazată pe teoria cinetico-moleculară, specificând în final că „între legea I și teoria cinetică, acordul e perfect”. Această atitudine de subliniere a convergenței celor două teorii este consecvent urmată de autor pe tot parcursul cărții. În termeni moderni, am putea spune că Petru Bogdan este preocupat să ofere cititorilor săi justificări cinetico-moleculare pentru concluziile la care se ajunge în cadrul termodinamicii. Preocuparea pentru interpretări bazate pe structura la nivel molecular a materiei este clară. Astfel este analizat foarte atent raportul capacităților termice C_p/C_v în cazul gazelor, făcându-se legătura cu cazul moleculelor monoatomice, biatomice etc.

Trecând la gazele reale, se remarcă studiul unor aspecte foarte interesante cum ar fi efectul Joule - Thomson. În tratarea acestui efect este utilizată ecuația lui van der Waals și se explică prin intermediul temperaturii de inversie comportamentul aparent deosebit al gazelor H_2 și He la

temperaturi obișnuite. Astfel au putut fi explicate o serie de observații obținute în experimentele de lichefiere cu mașina Linde – Hampson.

O discuție extrem de captivantă legată de capacitatea termică a vaporilor saturați conduce la înțelegerea a diverse fenomene dintre care menționăm pe cele de condensare – evaporare, active în atmosferă.

Este remarcabilă utilizarea unei bibliografii de înaltă calitate științifică. De exemplu, capitolul dedicat termochimiei este, în acord cu nota de subsol a profesorului Petru Bogdan, „aproape în întregime după Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik*”. Capitolul este remarcabil și prin aceea că poate fi utilizat chiar și azi, fără a necesita adăugiri esențiale. Este de remarcat discuția legată de importanța stărilor de agregare ale participanților la o reacție chimică, precum și discutarea efectelor termice asociate formării soluțiilor. Sunt subliniate legăturile stabilite de către Van't Hoff între proprietățile chimice și căldurile de reacție. Deosebit de consistentă este discutarea pe baza teoriei disociației electrolitice a căldurilor de neutralizare studiate de Thomson și Berthelot. În cadrul acestui capitol sunt introduse și corelațiile între căldurile de ardere și structura chimică, stabilite de către Thomsen. Evident, este discutată legea lui Hess precum și legea lui Kirchhoff.

Este remarcabilă introducerea la nivel incipient a noțiunii de afinitate chimică, în lumina cercetărilor lui Thomsen (1851) și Berthelot (1861).

Principiul al II-lea al termodinamicii este introdus cu atenție, plecând de la studiul unui ciclu Carnot și subliniind că transformările sunt reversibile. Este demontată teoria caloricului indestructibil, adoptată chiar și de către Carnot. Se remarcă prezentarea a diverse formulări ale principiului al II-lea și anume enunțul lui Carnot, postulatul lui Clausius, formularea lui Sir W. Thomson, precum și o formulare bazată pe studiul proceselor reversibile și ireversibile (Boltzmann, Planck). Noțiunile de reversibilitate și ireversibilitate sunt bine introduse prin diverse exemple.

Legătura strânsă între principiul al II-lea al termodinamicii și teoria cinetico-moleculară este subliniată în mod clar. Deosebit de interesante sunt aplicațiile principiului II, de exemplu explicarea variației „anormale” a temperaturii de topire a apei cu presiunea, fenomenele capilare, explicarea stabilității picăturilor mai mari etc. Se remarcă discuția critică a diverselor rezultate din literatura vremii relativă la proprietățile capilare și nu numai.

În acest capitol sunt abordate probleme fundamentale legate de temperatura absolută și temperatura termodinamică, imposibilitatea atingerii temperaturii de zero absolut, conceptul de disipare (W. Thomson) și analiza degradării energiei. Se evidențiază faptul că degradarea energiei nu este observată decât la nivel macroscopic și că „la molecule și atomi” nu există „o degradare a energiei”. Mai mult, Petru Bogdan indică într-o notă de subsol „Entropie = evoluție”, lucru care exprimă într-o manieră extrem de concisă asocierea sensului natural de desfășurare a proceselor cu noțiunea de entropie.

Utilizând entropia introdusă de Clausius, sunt analizate procesele reversibile și ireversibile. Noțiunea de entropie este folosită într-o serie de aplicații la studiul căldurii de evaporare – metoda Lippmann, disocierea gazelor – metoda creșterii entropiei și metoda lui Van't Hoff etc.

Foarte importante sunt referirile la chimie și procesele chimice prin intermediul exemplelor și concluziilor obținute în urma aplicării noțiunilor și metodelor termodinamicii. Amintim aici stabilirea „legii maselor în echilibru” sau izoterma de reacție datorată lui Guldberg și Waage pe baza variației de entropie în procesul de disociere a gazelor. Aplicând „principiul creșterii entropiei”, este obținută și „izocora de reacție” a lui Van't Hoff. Aceste relații sunt, într-adevăr, „două relații fundamentale ale chimiei”.

Plecând de la cele două relații menționate anterior, izoterma și „izocora de reacție”, sunt introduse principiul Le Châtelier – Braun și principiul lui Van't Hoff referitor la „reacțiile chimice și lucrul mecanic exterior”. De asemenea, este introdusă funcția energie liberă F (Helmholtz) și se afirmă că „variația ei este o măsură a capacității de producere de lucru mecanic exterior”. Diversele potențiale termodinamice, utilizate frecvent în lucrările lui Duhem, Gibbs, Roozeboom, Max Planck, Sackur etc., sunt prezentate succint.

Lucrările lui Boltzmann stau la baza stabilirii legăturii între entropie și noțiunea de probabilitate termodinamică de stare. Petru Bogdan scrie: „transformările naturale – ireversibile – sînt caracterizate prin creștere de entropie și creștere de probabilitate de stare”. Aplicând relația $S = k \ln W$ la gazele perfecte, se răspunde la trei întrebări foarte interesante legate de legea de distribuție a vitezelor, de expresia entropiei și de forma ecuației de stare a unui gaz perfect. Problema repartiției energiei după gradele de libertate este

tratată pe baza lucrărilor lui Maxwell, Boltzmann și Gibbs.

Căldura specifică a corpurilor solide este prezentată în lumina studiilor realizate de Dulong și Petit, Boltzmann și Einstein pe baza teoriei cuantelor a lui Planck. Autorul tratează în detaliu această problemă, reliefând rolul important al teoriei cuantelor în explicarea valorii căldurilor specifice la temperaturi joase. Petru Bogdan afirmă despre teoria cuantelor dată de Planck că „introducerea ei în știință înseamnă întinderea ipotezei atomice la energie”. Sunt prezentate rezultatele obținute de Einstein și este amintită și formula lui Debye, mult mai simplu de utilizat. Teoria cuantelor este aplicată ulterior și gazelor, având la bază în special studiile lui Perrin.

Noțiunea de afinitate chimică, intens dezbătută în epoca respectivă, este discutată într-o manieră critică. Sunt prezentate diversele opinii ale lui Bergmann, Berthelot, Berzelius etc. Este prezentată metoda lui Van't Hoff, care a dat o interpretare corectă conceptului de afinitate chimică și a oferit posibilitatea exprimării ei numerice. Abordarea lui Nernst, care a condus la „teorema căldurii a lui Nernst” sau principiul al III-lea al termodinamicii, încheie acest capitol.

Capitolul al IV-lea este dedicat teoriei soluțiilor, unde autorul subliniază că aceste aspecte pot fi tratate atât în cadrul teoriei cinetice, cât și al termodinamicii. Sunt tratate aspecte diverse cum ar fi solubilitatea gazelor în lichide, scăderea presiunii de vapori a soluțiilor, presiunea osmotică etc.

Solubilitatea gazelor este discutată în principal pe baza lucrărilor lui Henry. Petru Bogdan argumentează prin calcule în ce mod legea lui Henry poate oferi informații asupra modificărilor stării moleculare a substanțelor la trecerea din starea de gaz în soluție.

În tratarea presiunii osmotice, sunt prezentate o varietate de observații și date experimentale, iar în final este dedusă formula obținută de Van't Hoff, care asimila comportamentul particulelor dizolvate cu acela al unui gaz. În continuare sunt studiate soluțiile izotonice și se prezintă diversele metode utilizate: metoda plasmolizei, metoda hemolizei și metoda lui Tammann. Exemplele date sunt relevante pentru concepția unificatoare a lui Petru Bogdan asupra naturii fenomenelor. Aspecte experimentale din fizică, chimie și biologie sunt tratate în mod unitar pe baza acelorași legități ale naturii. Proprietățile coligative sunt tratate complet din punct de vedere termodinamic

prin intermediul demonstrațiilor și comparațiilor cu rezultatele experimentale.

Capitolul al V-lea este consacrat rezultatelor obținute în urma determinărilor de mase moleculare, determinări realizate pe baza măsurării densității gazelor sau a proprietăților soluțiilor. Accentul este pus pe diversele anomalii observate, care au fost „punctul de plecare pentru descoperirea unor importante fenomene noi”. Remarcăm în cadrul acestui capitol analiza echilibrelor în sisteme omogene și eterogene, analiză bogat ilustrată de rezultate experimentale.

Cu ocazia tratării solubilității lichidelor, se introduce reprezentarea grafică a diagramelor de fază și legea de repartiție a lui Nernst. Se demonstrează că această lege este valabilă în forma originală doar dacă nu intervin modificări ale numărului de particule dizolvate (de exemplu prin asocieri, disocieri etc.).

Petru Bogdan abordează cu interes problema presiunii de vapori a amestecurilor de lichide, analizând diversele tipuri de diagrame presiune – compoziție. În mod natural, discuția este continuată cu distilarea fracționată unde se explică compoziția distilatului și a fracției reziduale pe baza curbei presiune – compoziție. În acest context, este explicată existența amestecurilor cu punct de fierbere constant (amestecuri azeotrope), care inițial erau considerate combinații chimice. Pe baza experimentelor lui Roscoe și Dittman, Petru Bogdan spune că „imediat ce schimbăm presiunea de fierbere se schimbă și compoziția lichidului rămasă, care fierbe la temperatură constantă”.

Plecând de la anomaliile legate de determinările de mase moleculare pe baza proprietăților soluțiilor, Petru Bogdan subliniază necesitatea studiului soluțiilor solide (capitolul al VI-lea), al disociației electrolitice (capitolul al VII-lea) și al sistemelor coloidale.

În capitolul dedicat fenomenului de disociație electrolitică, sunt evocați oamenii de știință care au contribuit la astfel de studii, iar în final profesorul spune „acel care, fără îndoială, rezolvă complet chestiunea, e Svante Arrhenius (1887)”. Este subliniat clar faptul că implicațiile acestei teorii au fost neașteptate la vremea respectivă și că aceasta a influențat în mod radical înțelegerea unor fenomene din chimie, biologie etc. Din studiul influenței substituenților asupra constantei de disociere a acizilor și bazelor, se relevă

informații utile „pentru fixarea unor formule structurale și chiar pentru considerații stereochemice”.

Acest capitol este destul de amplu, în total acord cu interesul deosebit al profesorului Petru Bogdan pentru aspectele electrochimice. Referirile la o serie de lucrări proprii, indicate în note de subsol, ne conving încă o dată de faptul că preocupările savantului Petru Bogdan erau la nivelul provocărilor epocii.

Din demonstrațiile prezentate se observă rădăcinile noțiunii de potențial chimic și, plecând de la anumite neconcordanțe între teorie și experiment, se sugerează necesitatea introducerii coeficienților de activitate, deci în final a înlocuirii concentrației cu activitatea.

În capitolul al VIII-lea, „Influența maselor. Studii de dinamică chimică”, este introdusă noțiunea de viteză de reacție pe baza lucrărilor lui Guldberg și Waage, care au reușit să explice prin legea simplă a „acțiunii maselor” observații experimentale care aparent nu au legătură între ele. Sunt abordate diverse tipuri de echilibre chimice, variația vitezei de reacție cu temperatura, influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție etc. Este important de menționat că efectul catalizatorilor este corect precizat – „influențează pe v ” (viteza de reacție), dar „nu influențează starea de echilibru”. Este de remarcat discuția asupra proprietăților catalitice ale enzimelor, care subliniază sensibilitatea acestora la diverși factori și caracterul relativ complex al comportării lor.

Fenomenele de adsorbție sunt abordate în capitolul al IX-lea, intitulat „Acțiuni de suprafață. Adsorbție”. Foarte interesante sunt discuțiile proprietăților solidelor în funcție de „starea de divizare mecanică a corpurilor”. Efectul dimensiunii particulelor asupra proprietăților este precizat în mod corect, în mare parte pe baza analogiei cu corpurile lichide (Vigneron). Chiar Petru Bogdan stabilește că „o pulbere solidă foarte fin divizată ar avea o tensiune de vapori mai mare decât a alteia cu grăunțele mai mari și decât a solidului cu suprafața plană”¹. Fără a exagera, aceste studii sunt și astăzi de un real ajutor, în special celor care abordează domenii considerate foarte actuale precum termodinamica sistemelor nanometrice, sinteza și caracterizarea

¹ „Annales scientifiques de l'Université de Jassy”, tome IX, 1915.

nanomaterialelor etc.

Fenomenele de difuzie (capitolul al X-lea) sunt explicate în acord cu cercetările lui Fick și Nernst.

Prezentarea termodinamicii realizată de Petru Bogdan se încheie cu capitolul al XI-lea, „Coloizi”, care are la bază în principal studiile lui Graham. Sistemele coloidale sunt încadrate în categoria mai vastă a sistemelor disperse. Prezentarea coloizilor include metodele de preparare, proprietățile optice, stabilitatea soluțiilor coloidale, comportarea în câmp electric precum și diversele aplicații ale chimiei coloidale în chimia analitică, anorganică și organică, în biologie și în tehnică.

Dovadă a importanței acordate surselor bibliografice precum și a formării sale la școala germană de chimie fizică este și afirmația din finalul cărții – „În special de mare folos ne-a fost *Chimia teoretică* a lui Nernst, pe care o cităm neconținut și din care am luat multe tabele numerice”.

Încheiem aici această scurtă prezentare, nu înainte de a invita cititorul să se îmbogățească prin lectura operei profesorului Petru Bogdan.

Iași, ianuarie 2010

Mircea-Odin Apostu

PUBLICAȚIILE LUI PETRU BOGDAN

Articole

1. *Über die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen*, teză de doctorat, Berlin, 1901.
2. *L'influence des substances étrangères sur la solubilité de la phénylthiourée et de l'acide borique dans l'eau*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 2 (1903), p. 95.
3. *L'influence des substances non-électrolytes sur la tension des vapeurs de l'acide acétique dissous dans un milieu dissolvant. I-ère partie.*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 2 (1903), p. 302.
4. *L'influence des substances non-électrolytes sur la tension des vapeurs de l'acide acétique dissous dans un milieu dissolvant. II-ème partie.*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 3 (1904), p. 35.
5. *Sur la polymérisation des liquides*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 3 (1904), p. 223.
6. *Dissociationszustand der Salpetersäure*, „Zeitschrift für Elektrochemie”, vol. 11 (1905), p. 824.
7. *Dissociationszustand der Salpetersäure in Wasser-ether-Gemischen*, „Zeitschrift für Elektrochemie”, vol. 12 (1906), p. 489.
8. *L'état de dissociation de l'acide azotique dans les mélanges d'eau et d'éther*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 4 (1906), p. 108.
9. *L'équation de van der Waals et l'état liquide*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 4 (1906), p. 151.
10. *Leitvermögen von Chlorwasserstoff und von Salpetersäure in wässrigen Lösungen*, „Zeitschrift für Elektrochemie”, vol. 13 (1907), p. 596.
11. *Le poids moléculaire des liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine”, vol. 1, (1913-13), p. 115.
12. *Über die Polymerisation der Flüssigkeiten*, „Zeitschrift für Physikalische Chemie”, vol. 82 (1913), p. 107.
13. *Les liquides considérés comme formés de molécules complexes*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 7 (1913), p. 139.

14. *La vitesse du son dans les liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine”, vol. 2 (1913-14), p. 30.
15. *Contribution à l'étude des corps solides et liquides au point de vue de leur structure moléculaire*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 8 (1914), p. 363.
16. *Contribution à l'étude des corps solides et liquides au point de vue de leur structure moléculaire – Suite*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 9 (1915), p. 68.
17. *Nouvelles application de la théorie de van der Waals*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 10 (1920), p. 25.
18. *Considération sur la constitution des substances liquides*, „Journal de Chimie Physique”, vol. 30 (1933), p. 581.
19. *Polarisation moléculaire et la constante capillaire*, „Ann. Sc. Univ. Jassy”, tom 25 (1939), p. 54.
20. *Nouvelles application du Parachore*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine”, vol. 22 (1939), p. 104.
21. *La tension superficielle des corps liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine”, vol. 25 (1943), p. 318.
22. *La théorie cinétique des corps liquides*, „Bull. Section Sc. Ac. Roumaine”, vol. 26 (1943), p. 4.

Cărți

1. *Analiza volumetrică*, Editura Viața Românească, Iași, 1918.
2. *Lecții de fizică experimentală*, Editura Viața Românească, Iași, 1921.
3. *Introducere în studiul Chimiei fizice.*
Partea I, Teoria cinetică, Ed. II, Editura Casa Școalelor, București, 1929.
Partea a II-a, Metodele termodinamice, Editura Arte Grafice, Iași, 1924.
4. *Introducere în electrochimie*, Editura Casa Școalelor, București, 1928.
5. *Radioactivitatea și structura materiei*, Editura Casa Școalelor, București, 1929.

PREFAȚA AUTORULUI

În publicația de față, redăm lecțiile ținute la Facultatea de științe a Universității din Iași. Dînd la lumină acest curs, ne gîndim să punem la îndemîna studenților o carte românească de care se simte atîta nevoie și urmărim același scop ca și în partea I, "Teoria cinetică", acel al unei introduceri în studiul fenomenelor chimice. Studiul Chimiei fizicale fiind foarte vast, ne mulțămim să ajungem la rezultatul ca un student, care a urmărit cu atenție cursul și lucrările de laborator, să poată ceti apoi orice publicație relativă la Chimia fizicală și să o poată înțelege, fără multe eforturi; voim cu alte cuvinte să punem studențimea în stare de a putea ataca apoi orice problemă de Chimie teoretică.

Pentru redactarea cursului s'a cercetat o bogată literatură; pe lîngă tratatele de fizică bine cunoscute, Jamin și Bouty, Violle, Chappuis și Berget, Ollivier, Grimsehl, Christiansen, Lang, Müller-Pouillet, Clemens Schaefer, Lommel, Warburg etc., ne-am mai servit de bogata literatură a Chimiei fizicale, Ostwald, Nernst, Van't Hoff, Arrhenius, Kohlrausch, Le Blanc, Küster, Lewis, Sackur, Perrin, H. Vigneron; în special pentru unile capitole, ne-am folosit de expunerile din Sackur (*Thermochemie und Thermodynamik*) și Nernst (*Theoretische Chemie*), precum și J. Perrin, *Les atomes*. Natural, ne-am folosit și de cele trei periodice, Journal de Chimie physique, Zeitschrift für physikalische Chemie și Zeitschrift für Elektrochemie. Metodele de expunere sînt acelea adoptate pentru Chimia fizicală de Van't Hoff și Nernst; în genere, literatura se servește de dînsule și deci ele apar ca ceva stabilit pentru cîtăva vreme, așa că familiarizînd pe studenți cu dînsule, îi punem în stare de a înțelege mai ușor diferitele publicații.

Această a doua fasciculă a putut fi tipărită numai mulțumită ajutorului dat de Senatul universitar, din fondul înscris în buget pe 1924, pentru tipărirea de cărți; de asemenea "Banca Iașilor" a binevoit a ni da un ajutor de cinci mii de lei. Exprimăm aici tuturor mulțămirile noastre.

Iași, August 1924

Petru Bogdan

INTRODUCERE

Chimia s'a dezvoltat neîndoios pe baza concepției atomice și moleculare. Această concepție n'ar fi fost poate îndeșulătoare pentru rezolvirea diferitelor probleme ce și le pune chimia, din cauza dificultăților matematice ce se ivesc în tratarea acestor probleme. De aceea principiile fundamentale generale ale chimiei au fost formulate numai după ce oamenii de știință au avut la îndămină o nouă metodă de cercetare teoretică, metoda termodinamică.

Întrebuințată întâia oară pe la 1873 de Horstmann, ea fu dezvoltată de către Gibbs, Duhem și Planck și fixată în trăsăturile ei generale și mai ales în metodele de aplicare, pe cari le întrebuințăm și noi în volumul de față, de către Van't Hoff, Nernst, Ostwald, Arrhenius și Le Chatelier.

Urmînd planul ce ni l-am propus, de a da îndrumările fundamentale ale științei, vom dezvolta în acest volum principiile termodinamicii și vom arăta în ce chip ele pot fi întrebuințate la rezolvirea problemelor de chimie. Mai înainte însă de a ne ocupa de legile termodinamicii, credem necesar ca să reamintim unele noțiuni fundamentale și să fixăm unii termini, care urmează a fi neconținut întrebuințați în dezvoltările ce vor urma.

Mișcare ordonată și dezordonată

Dacă asupra unui corp lucrează o putere P , care-l mișcă printr'un mediu fără rezistență, corpul descrie pe direcția puterii drumul s și capătă forța vie $\frac{mv^2}{2}$, dacă a plecat din repaos¹. Între lucrarea mecanică executată și variația forței vie, avem relația

$$\frac{mv^2}{2} = Ps$$

care constituie teorema forțelor vie. Mișcarea ce o ia corpul în acest caz o numim ordonată; moleculele corpului descriu drumuri paralele. Din contra,

¹ Forța vie este energia cinetică (*n. ed.*).

mișcarea moleculelor gazurilor, lichidelor etc., așa cum am descris-o în fascicola I (*Teoria cinetică*), este o mișcare dezordonată. Forța vie a acestei mișcări dezordonate alcătuiește căldura.

Reprezentare grafică

Fizica arată că starea unui corp e bine cunoscută când cunoaștem volumul V , temperatura T a acelui corp, precum și presiunea p , la care el este supus. Între p , V și T putem stabili totdeauna o relație de forma

$$f(p, V, T) = 0$$

așa că numai două din variabile apar ca independente.

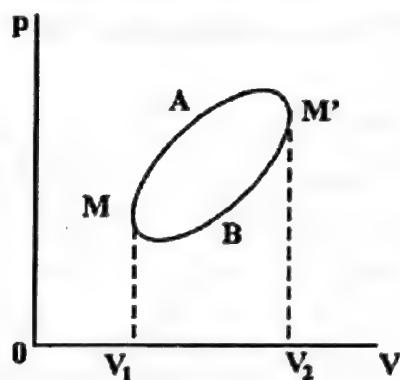


Fig. 1

Clapeyron alege ca variabile independente p și V ; el raportează valorile lor la două axe de coordonate rectangulare. La o păreche de valori (p, V) corespunde un punct M , care este numit punct figurativ (fig. 1). Când corpul suferă schimbări, p și V variază, iar M descrie un arc de curbă MM' . Când în urma acestor schimbări curba se închide, se zice că corpul a suferit schimbări în ciclu închis. Când întrebuițăm asemenea reprezentări grafice, este nevoie să arătăm totdeauna și direcția mișcării punctului M , de exemplu de la M la M' prin A ori prin B .

Reprezentarea grafică a lui Clapeyron permite să obținem cu multă ușurință valoarea lucrării mecanice efectuate de un corp când acel corp trece dintr-o stare M în alta, M' , pe drumul MAM' . Dacă presiunea are valoarea p în punctul A , lucrul mecanic elementar corespunzător variației de volum dV este $p dV$. Pentru o variație a volumului de la V_1 la V_2 lucrarea mecanică va fi

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Pentru a calcula pe A , va trebui să exprimăm pe p în funcție de V și să efectuăm integrarea. Dacă V_1 e volumul corespunzător lui M și V_2 valoarea corespunzătoare lui M' , se vede că valoarea lui A este dată de suprafața cuprinsă între curba MAM' , axa volumelor și liniile MV_1 și MV_2 . Pentru ramura de curbă MBM' , lucrarea mecanică este dată de suprafața cuprinsă între ramura de curbă MBM' , axa V și liniile MV_1 și MV_2 . Se vede de aici că lucrarea mecanică efectuată de corp, când punctul figurativ M merge din M în M' , atîrnă de drumul străbătut de punct. Deoarece pe o curbă MAM' punctul figurativ se poate mișca fie în direcția MAM' , fie în direcția contrară, $M'AM$, expresiunea lui A va avea o însemnătate deosebită în cazul întâi de acela a cazului al doilea. Dacă se obține către exterior lucrare mecanică atunci când punctul se mișcă pe direcția MAM' , invers, A reprezintă lucrare mecanică executată din exterior asupra corpului, când punctul figurativ se mișcă de la M' la M prin A .

Pentru cazul când punctul figurativ descrie curba închisă $MAM'BM$ în direcția arătată prin modul cum se succed aceste puncte și dacă A este lucrul mecanic executat către exterior în cazul mișcării pe MAM' , putem reprezenta prin

$$A' = \int_{V_2}^{V_1} p dV$$

lucrarea mecanică executată din exterior pentru mișcarea pe curba $M'BM$; se zice despre A că e lucru mecanic cîștigat, despre A' că e lucru mecanic consumat, iar diferența $A - A'$, corespunzătoare ariei închise de curbă, este lucrul mecanic efectuat către exterior de corp; când punctul figurativ merge de la $MAM'BM$, aria închisă de curbă reprezintă deci lucrare mecanică cîștigată, iar în cazul când direcția mișcării e opusă, adică $MBM'AM$, avem lucru mecanic consumat ori absorbit de corp.

Se înțelege că dacă cunoaștem cum variază V în funcție de p , putem calcula lucrul mecanic săvîrșit ori absorbit de corp și prin integrale de forma

$$\int_{p_1}^{p_2} V dp$$

În rîndurile cari urmează, vom căuta să facem o aplicație a celor expuse mai sus.

Dilatarea ori comprimarea izotermă a unui gaz perfect

Gazurile perfecte se caracterizază prin relația cunoscută

$$pV = RT$$

care li se aplică cînd luăm din ele o moleculă-gr. În caz cînd facem dilatarea ori comprimarea lor așa că temperatura T rămîne neschimbată, avem o dilatare ori comprimare izotermă.

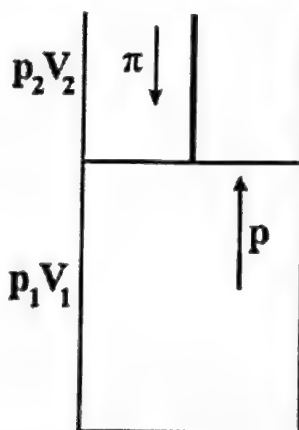


Fig. 2

Molecula-gr. de gaz perfect ne-o închipuim pusă într'un corp de pompă prevăzut cu un piston (fig. 2). La presiunea p_1 volumul molecular este V_1 , iar la presiunea p_2 acest volum are valoarea V_2 . Valoarea temperaturii constante este T . Cînd pistonul se rîdică în sus, el trebuie să învingă presiunea exterioară π , pentru o creștere de volum dV , lucrul mecanic executat către exterior este πdV . Se vede că valoarea acestui lucru mecanic atîrnă de π , cu cît π este mai mare, cu atît lucrul mecanic obținut este și el mai mare. Dar pentru ca pistonul să se poată rîdica, fiind împins de presiunea p a gazului, trebuie ca să avem neconținut $\pi < p$. Atunci valoarea cea mai mare ce-o poate avea π este p și pistonul se va putea mișca în sus cînd π va diferi de p cu o cantitate foarte mică, dp . Pentru astfel de valori ale lui π , foarte apropiate de p , expresiunea

$$\pi dV = p dV$$

reprezintă valoarea maximă a lucrului mecanic executat de gaz în dilatarea lui. Pentru dilatarea gazului perfect de la V_1 la V_2 , lucrarea mecanică este

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Dacă punem pentru p valorile date de

$$pV = RT$$

expresiunea lui A calculată în modul acesta reprezintă valoarea maximă a lucrului mecanic obținut în dilatare. Fiindcă valorile lui π și p sînt foarte apropiate, se vede că valoarea maximă a lui A se obține cînd puterile cari lucrează asupra pistonului sînt aproape egale, aproape de echilibru; dar atunci e de ajuns ca π să întrecă presiunea p cu dp pentru ca pistonul să fie împins în jos, în direcție contrară celei de mai înainte. Mișcări de acestea, cari se pot face fie într'o direcție, fie în cea contrară, le numim reversibile; deoarece puterile p și π sînt aproape egale, mișcările se fac foarte încet.

Condițiile în care un gaz prin dilatarea lui dă valoarea cea mai mare pentru A sînt deci acelea de echilibru și de reversibilitate. Se mai vede că, pentru ca A să reprezinte maximum de lucru mecanic cîștigat, trebuie ca asupra pistonului să lucreze numai cele două presiuni, p și π , ale căror valori sînt infinit de apropiate. Alte puteri fiind excluse, urmează că mișcarea pistonului se face fără frecări. Procesul dilatării izoterme a unui gaz perfect, cînd ne dă valoarea maximă a lucrării mecanice obținută către exterior, este deci un proces ideal¹. Considerînd atunci expresiunile

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

și

$$pV = RT$$

se vede că

$$A = \int_{V_1}^{V_2} RT \frac{dV}{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

În genere, în tot ce urmează log înseamnă logaritm natural. Cînd vom utiliza logaritmi cu baza 10, vom scrie \log_{10} .

¹ H. Vigneron, *Précis de Chimie Physique*, pag. 199 (1924).

Procesul fiind izoterm, putem aplica gazului perfect legea lui Boyle-Mariotte.

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

și deci

$$A = RT \log \frac{V_2}{V_1} = RT \log \frac{p_1}{p_2}$$

Distilare izotermă

E un proces pe care îl vom întrebuința foarte des în dezvoltările care urmează și este necesar să vedem de pe acum ce lucrare mecanică exterioară se poate obține *in maximo* într'un asemenea proces. Vom vedea mai târziu că avem mijloace ca să facem ca un lichid la aceeași temperatură să aibă uneori presiunea de vapori p , alteori p' ; p și p' fiind tensiuni ale vaporilor în contact cu lichidul, sînt forțe elastice maxime.

Voim să calculăm valoarea lucrării mecanice exterioare cîpătate cînd o moleculă-gr. de lichid de tensiune p o trecem în lichid de tensiune p' , unde $p' < p$. Ne închipuim lichidul închis în corpul de pompă din fig. 2, sub piston. Admitem că π diferă foarte puțin de p al lichidului, așa că pistonul se poate ridica în sus; în această mișcare, lichidul se evaporează la temperatura constantă T și sub presiunea neschimbată p , dîndu-ne lucrarea mecanică exterioară

$$p(V - v)$$

dacă V și v sînt volumele molare în stare de vapori și lichidă. Cînd v e mic față de V , valoarea lucrului mecanic se reduce numai la

$$pV = RT$$

pentru molecula-gr. de lichid evaporat, admițînd că vaporilor li se aplică legile gazurilor perfecte. S'a convenit să se dea semnul + lucrării mecanice ori de cîte ori ea este executată și minus cînd este consumată de corp. Evaporarea considerată ne-a dat o moleculă-gr. de tensiune p ; să o dilatăm izoterm, pînă ce tensiunea se scoboară la p' ; se cîștigă lucrul mecanic

$$+RT \log \frac{p}{p'}$$

Vaporii de tensiune p' îi punem în contact cu lichidul de tensiune p' , care se găsește într'un corp de pompă sub piston. Dacă acum π e ceva mai mare decât p' , pistonul se lasă în jos și se execută din exterior lucrarea mecanică

$$p'(V' - v')$$

la condensarea unei molecule-gr. Dacă și acum v' e mic față de V' și dacă vaporilor li se aplică legile gazurilor perfecte, atunci ținând samă de convenția stabilită, valoarea lucrării mecanice pentru condensarea moleculei-gr. devine

$$-p'V' = -RT$$

Trecerea aceasta a lichidului de tensiune p în lichid de tensiune p' prin seria de operații arătată este distilarea izotermă și se vede că în acest proces lucrarea mecanică câștigată *in maximo* este

$$RT + RT \log \frac{p}{p'} - RT = +RT \log \frac{p}{p'}$$

Ea se reduce la lucrul mecanic câștigat în dilatarea izotermă de la tensiunea p la p' , a vaporilor considerați ca gaze perfecte.

Dacă dilatăm n mol.-gr. izoterm, lucrul mecanic obținut este și pentru dilatarea, și pentru distilarea izotermă

$$nRT \log \frac{p}{p'}$$

În cele precedente, am dilatat gazul perfect de la tensiunea p la p' . Un caz analog cu acel al distilării izoterme este acel al trecerii unei molecule-gr. de gaz perfect dintr'un rezervoriu mare, unde este presiunea p , în altul, în care este presiunea p' . Înșurubăm la rezervoriul I un corp de pompă cu piston și prin mișcarea pistonului către exterior scoatem o moleculă-gr. de gaz în corpul de pompă. Rezervoriul I este așa de mare, încât scoaterea acestei molecule-gr. n'a schimbat presiunea p . Se obține așa lucrul mecanic

$$+pV = RT$$

Dilatarea izotermă a moleculei-gr. de gaz perfect de la presiunea p la p' mai dă către exterior lucrul mecanic

$$+RT \log \frac{p}{p'}$$

Înșurubăm acum corpul de pompă la rezervoriul II cu gaz de presiune p' . Prin mișcarea potrivită a pistonului, facem să treacă o mol.-gr. de gaz perfect în rezervoriul II, pe care ni-l închipuim așa de mare, încît prin comprimarea acestei molecule-gr. presiunea a rămas tot p' . Ultima operație a absorbit lucrul mecanic

$$-p'V' = -RT$$

așa că lucrul mecanic total cîștigat în această operație este în definitiv

$$RT + RT \log \frac{p}{p'} - RT = RT \log \frac{p}{p'}.$$

I

LEGEA I A TERMODINAMICEI ȘI APLICAȚII LA PROBLEME DE CHIMIE

A. Enunțul și stabilirea legii I

Ideile lui J. R. Mayer¹

În anul 1842, medicul german Iulius Robert Mayer din Heilbronn și-a arătat convingerea că lucrul mecanic poate da naștere la căldură și că din căldură putem obține lucru mecanic. Mai mult decât atât, cu ajutorul datelor experimentale cunoscute pe vremea lui, el a căutat să calculeze care-i valoarea lucrului mecanic, care, transformat în căldură, ar da naștere la o calorie.

Ideile acestea erau cu totul nouă și neașteptate. Din sec. 18 se știa în adevăr că dacă se bortelesc metalele ori se trag la strung, ele se încălzesc. Se explica ridicarea de temperatură, admițându-se că pulberea metalului are căldură specifică mai mică decât metalul masiv. Deoarece se credea în caloricul nedestructibil, trecerea corpului din stare de metal masiv, cu căldură specifică mare, în pulbere, de căldură specifică mică, trebuia natural să fie întovărășită de ridicare de temperatură, întrucât cantitatea de caloric rămânea aceeași.

În 1798, Rumford² execută cea dintâi încercare experimentală științifică pentru producerea căldurii din lucru mecanic. El pune într-o cutie cu apă capătul unui cilindru, care era sfredelit, pentru a se face din el un tun. Sfredelul era purtat cu cai. După două ceasuri și jumătate, apa a început să fiarbă. Cu această ocazie, Rumford exprimă credința că, în această încercare, căldura produsă se datorește lucrării mecanice executată de cai, căldura ar fi o formă a mișcării. Prin frecări și întrebuințând un singur cal, s'ar putea obține

¹ Liebig's Annalen (1842).

² Müller-Pouillet, *Lehrbuch der Physik*, vol. 3, pag. 618 (1907); Sackur, *Thermochemie und Thermodynamik*, pag. 56 (1912); Grimshel, *Lehrbuch der Physik*, Band I, pag. 419 (1921).

cantități de căldură oricât de mari. Întrebuințind un sfredel, care nu face pilitură, a constatat totuși că se produce căldură, fapt care contrazice explicarea cu pulberea de căldură specifică deosebită.

Davy, frecând două bucăți de gheață la temperatură mai mică de 0° , observă că ele se topesc. Rezultă așa apă lichidă de căldură specifică mai mare decât a gheței, ceea ce condamnă definitiv explicarea menționată mai sus, relativă la ridicarea temperaturii din cauza căldurii specifice mai mici a pulberii. Faptul producerii de căldură cu ajutorul lucrului mecanic este astăzi în afară de orice îndoială. Scăpăratul cu ajutorul amnarului și a cremenei, aprinderea unui chibrit prin frecare dovedesc acest lucru.

Tyndall a imaginat o experiență de curs, fixînd un tub metalic cu eter la o mașină centrifugă; prin rotație tubul se freacă de două lemne, iar eterul încălzit aruncă dopul de plută cu care e astupat tubul. Se știe de asemenea că frecarea a două lemne a servit și servește și acum la oamenii primitivi pentru a face foc.

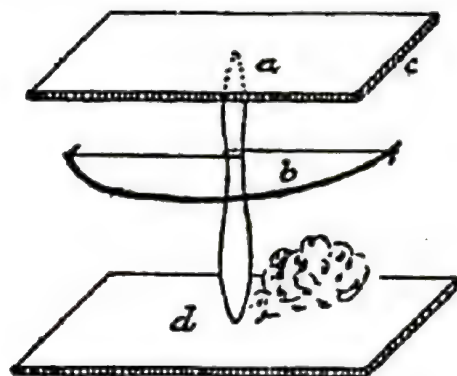


Fig. 3

Indienii din Dakota se servesc de aparatul din figura alăturată. Cu ajutorul unei șferi trecută la capetele unei vergi ca la un arcuș, ei învîrtesc un băț de forma ab ; capătul de jos vine într'o bortă făcută într'o scîndură; în d este pusă o bucă de iască; cu scîndura c ei țin pe ab în poziție verticală. Prin învîrtirea lui ab , flacăra care apare la d aprinde iasca.

În 1842, Julius Robert Mayer exprimă principiul echivalenței: "Căldura rezultată e proporțională lucrării mecanice și invers, lucrarea mecanică produsă din căldură e proporțională cu cantitatea de căldură dispărută". În ambele cazuri, avem același factor de proporționalitate. Dacă la sfredelirea unui tun lucrarea mecanică A dă naștere la căldura Q , nA vor da nQ , adică

$$\frac{A}{Q} = J = \text{constantă}$$

J este echivalentul mecanic al unei calorii și este același, oricare ar fi calea pe care se săvârșește transformarea lucrului mecanic în căldură; constanta J e independentă de starea corpurilor întrebuintate, solide, lichide ori gaze.

Ideile lui J. R. Mayer nu fură înțelese. Într'o călătorie făcută la tropice, observă că sângele vînos al oamenilor de pe acolo este mai roș decît al celor din regiunile noastre. El conchide că se fac mai puține arderi în organism. Putința de muncă e aceeași la omul de la tropice, ca și la cel din regiunile nordice; de aici scoate încheerea că putința de muncă cere aceeași cheltuială de căldură, rezultată din aceleași arderi.

Despre transformarea de lucru mecanic în căldură, azi nu ne mai îndoim. O lucrare mecanică executată face să crească forța vie. Cînd această creștere are loc la forța vie a mișcărilor dezordonate moleculare, ea se traduce prin ridicare de temperatură și creșterea cantității de căldură.

Calculul lui J după J. R. Mayer

Lucrarea mecanică o putem măsura fie în kgr/m, ori în ergi; un kgr/metru are $9,81 \cdot 10^7$ ergi ori 9,81 Jouli, căci 10^7 ergi fac un Joule. Luăm 1 gr. de aer la 0° și 760 mm presiune. Să-l încălzim cu 1°C ; el se dilată și ridică pistonul într'un corp de pompă; dacă presiunea rămîne neschimbată, odată cu dilatarea se execută lucrarea mecanică

$$p\Delta V$$

iar pentru încălzirea cu 1°C a acestui gr. de aer sub presiune constantă, trebuie să-i dăm cantitatea de căldură C_p , căldura specifică sub presiune constantă. La volum constant, căldura specifică este $C_v < C_p$; diferența $C_p - C_v$ reprezintă căldura corespunzătoare lucrării mecanice $p\Delta V$; atunci

$$\frac{p\Delta V}{C_p - C_v} = J = \text{echiv. mec. al caloriei}.$$

Dar 1 gr. de aer la 0° și 760 mm presiune ocupă volumul

$$\frac{1}{0,001293} = 770 \text{ cmc}$$

Încălzind cu 1°C , avem $\Delta V = 2,8 \text{ cmc} = \frac{770}{273}$. Pe de altă parte, 1 atm are

1033·981 dyne pe cmp. Pe timpul lui J. R. Mayer, se cunoșteau valorile următoare

$$C_p = 0,267 \text{ cal}; \quad C_v = 0,1875 \text{ cal.}$$

Atunci

$$C_p - C_v = 0,0795 \text{ cal.}$$

iar

$$J = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 2,8}{0,0795} = 3,67 \cdot 10^7 \text{ ergi}$$

Fiindcă $1 \text{ Joule} = 10^7 \text{ ergi} = \frac{1}{9,81} \text{ kgr/m}$, se vede că, în kgr/m, valoarea lui J

este

$$J = \frac{3,67}{9,81} = 0,373 \text{ kgr/m}$$

și pentru *caloria mare* = 1000 cal., am avea

$$J = 373 \text{ kgr/m}$$

Astăzi, datele fixate bine experimental sînt

$$C_p - C_v = 0,068 \text{ cal.}$$

așa încît

$$J = \frac{1033 \cdot 981 \cdot 2,8}{0,068} = 4,14 \cdot 10^7 \text{ ergi,}$$

ceea ce face 426 kgr/m pentru o calorie mare.

În expunerea ideilor lui, J. R. Mayer nu aduce dovezi, nici teoretice, nici experimentale. Ele alcătuiau o credință adîncă a lui și forma nebuloasă în care le-a îmbrăcat a contribuit și ea ca ele să nu fie înțelese. Calculul de mai sus nu e o dovadă a principiului echivalenței, ci e o urmare a admiterii lui. Pentru stabilirea acestui principiu, cunoscut și sub numele de legea I a termodinamicii, urmașii lui J. R. Mayer au căutat să dovedească:

1. că pentru a avea căldură, trebuie să se execute lucrare mecanică.

2. că valoarea lui J este aceeași, oricare ar fi procesul de transformare a lucrului mecanic în căldură.

Două căi au fost urmate pentru stabilirea legii I a termodinamicii, enunțată în cele două propoziții de mai sus:

a. *calea experimentală* și b. *calea raționamentului*. Vom expune în cele ce urmează ambele căi.

a. Călea experimentală

De însemnătate hotărâtoare au fost lucrările experimentale ale lui James Prescott Joule executate în anul 1842 și anii următori și publicate întâi în Phil. Magazine în 1842 și anii următori, iar mai târziu în volum, în publicația "Echivalentul mecanic al căldurii". Joule nu cunoștea concluziile lui J. R. Mayer. El producea căldură cu ajutorul lucrării mecanice, le măsura pe amândouă și calcula cîtul

$$\frac{A}{Q} = J$$

Iată cîteva din aceste interesante experiențe:

1. comprimă aer într'un vas metalic pus într'un calorimetru. Din cunoașterea volumului inițial și final, apoi al raportului

$$\frac{C_p}{C_v} = K$$

el putea calcula, cu ajutorul unei formule pe care vom da-o mai târziu, lucrarea mecanică; căldura corespunzătoare o avea direct din datele calorimetrului. A găsit așa

$$J = 436,1 \text{ Kgr/m}$$

Lăsînd gazul să se dilate, se execută către exterior lucrarea mecanică A și calorimetrul se răcește și găsește pentru J numerile 449,4; 446,5; 415,8 din 3 experiențe.

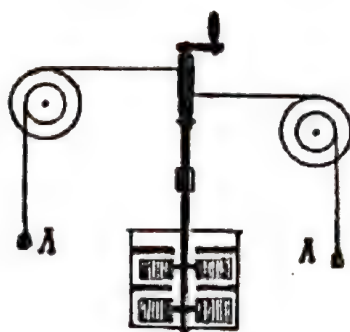


Fig. 4

2. Cele mai precise au fost experiențele lui clasice, cu corpurile cari cad (fig. 4). Prin transmisiuni potrivite, căderea acestora servea să învîrtească o axă, care la rîndul ei învîrtea niște aripi puse într'un calorimetru. Prin rotația axei, aripele se frecau de lichidul din calorimetru, dînd prin aceasta naștere la căldură. În calcule, Joule ținea samă de forța vie cu care greutatea A atingeau pămîntul, precum și de frecările axei în afară de calorimetru. Făcînd toate corecțiunile, măsurînd căldura dezvoltată în calorimetru și calculînd lucrul mecanic din formula

$$mgl$$

unde l reprezintă înălțimea de cădere, Joule găsi pentru J următoarele date:

Frecare în apă	$J = 424,3$
Frecare în mercur	$J = 424,4$ și $425,8$

3. Învrtește o roată de fontă pusă în altă; frecarea sub mercur a dat 427,14 și 425.

4. Silind prin presiune apa să treacă prin tuburi capilare; $J = 424,6$.

5. Un băț de fer cu mosor se mișcă în calorimetru, între polii unui magnet. Se obțin curenți care dau căldură; J fu găsit 459,62.

În afară de Joule, a întreprins experiențe și Hirn. Lovind o bucată de plumb cu blocuri de piatră, plumbul se încălzește. Pune repede plumbul în calorimetru și determină căldura. Găsește $J = 425,2$.

Tot Hirn a utilizat datele de la mașinile cu vaporii în scopul determinării lui J . Din cunoștința căldurii de evaporare a apei, a putut calcula căldura absorbită la temperatura mai înaltă, precum și aceea cedată la temperatura mai joasă; pe de altă parte, calculează lucrarea mecanică produs de mașină. Din datele lui Hirn, J fu calculat de Clausius și găsit 413.

Tehnica modernă a permis calcularea mai exactă a lui J . Dăm mai jos

cîteva din rezultatele găsite.

Rowland	găsi	$J = 4,187 \cdot 10^7$
Miculescu		$J = 4,183 \cdot 10^7$
Griffiths		$J = 4,192 \cdot 10^7$
Schuster și Gannon		$J = 4,191 \cdot 10^7$
Callendar și Barnes		$J = 4,187 \cdot 10^7$

Media acestor numere ar fi $4,19 \cdot 10^7$. Cu o calorie mică, producem deci $4,19 \cdot 10^7$ ergi, iar cu o calorie mare, $4190 \cdot 10^7$ ergi. Un kilogram x metru are însă $1000 \cdot 100 \cdot 981$ ergi sau $9,81 \cdot 10^7$ ergi. Atunci unei calorii mari îi corespund

$$\frac{4190 \cdot 10^7}{9,81 \cdot 10^7} = 426,7 \text{ kgr/m}$$

Comitetul internațional pentru unități a adoptat în 1908 numărul $4,189 \cdot 10^7$ ergi pentru o calorie de 15° , sau 427,22 kgr/m pentru o calorie, cînd se raportează la gravitația de 45° latitudine la suprafața mării. Din aceste date, se scoate că pentru 10^7 ergi sau 1 Joule internațional avem căldura 0,23865 calorii de 15° .

Experiențele descrise arată că, pentru a avea căldură, trebuie să se execute numaidecît lucrare mecanică și invers, ca să avem lucrare mecanică, trebuie să consumăm căldură. Înțelesul acestor afirmări se arată mai bine în cele ce urmează. Se zice că un sistem are energie (Young, Rankine) cînd de la dînsul putem obține lucrare mecanică. Un corp care are energie potențială, ori actuală, ori căldură și electricitate, poate să dea lucru mecanic și deci are energie. Căldura, electricitatea, energia potențială etc. sînt forme de energie. Din experiențele lui Hirn, Joule etc. se vede că formele de energie se pot transforma unele în altele și că nu poate apărea o cantitate nouă a unui fel de energie fără să dispară în același timp o cantitate echivalentă a altei forme de energie. O mașină deci care ar da cîștig de energie fără să consume nimic este o imposibilitate. Oamenii au încercat deci zadarnic să realizeze o astfel de mașină, numită *perpetuum mobile de primă specie*.

La sistemele pur mecanice, unde o lucrare mecanică este transformată în altă lucrare mecanică, cum ar fi la pîrghii, scripeți etc., s'a recunoscut ușor

că lucrul mecanic câștigat se datorește unei scăderi egale de energie potențială. Aceste cantități rămân egale la mașinile ideale, la cari nu avem frecări, când diferitele părți ale lor se mișcă. Dacă însă ținem samă de aceste frecări, atunci cu o cantitate de energie actuală A trebuie pe de o parte să învingem frecările, ceea ce consumă cantitatea T_a de energie, iar pe de alta vom obține lucrul mecanic folositor T . Aplicînd teorema forțelor vii, vom scrie

$$A = T_a + T$$

Dar cînd o mașină se mișcă, avem totdeauna frecări. Atunci T_a nu-i niciodată zero. Scoatem de aici încheierea că avem totdeauna $T < A$ și că dacă $T = 0$, rămîne $A = T_a$. Dacă avem o morișcă în vid, dîndu-i o cantitate de energie actuală, morișca de la un timp se va opri, cînd energia actuală dată se va consuma executînd lucrarea mecanică T_a contra forțelor de frecare. Asta înșamnă însă că un *perpetuum mobile* de prima specie este imposibil.

Cantitatea T_a se numește lucrare mecanică pasivă și măsoară rezistența pasivă a mașinei. Acum înțelegem de ce n'au reușit încercările pentru construirea unui *perpetuum mobile* de prima specie și de ce Academia de Științi din Paris a decis încă din sec. 18 să nu mai cerceteze lucrările ce i s'ar prezenta cu pretenția că s'a realizat acest *perpetuum mobile* de prima specie. Putem spune că toate încercările experimentale conduc la rezultatul că formele de energie se pot transforma unele în altele și că, dacă măsurăm în aceeași unitate, ergi, ori kgr/m toate energiile ce le are un sistem și adunăm aceste energii, suma lor e o cantitate constantă, la un sistem izolat. Înțelegem prin cuvintele sistem izolat un sistem de corpuri care nici nu dă, dar nici nu primește energie de la corpurile înconjurătoare, ori sub ce formă ne-am închipui energia. În acest sistem, dacă

A_1 este energia potențială

A_2 este energia actuală ordonată

A_3 este energia calorifică

A_4 este energia electrică

A_5, A_6, \dots este orice alt fel de energie, atunci

$A_1 + A_2 + A_3 \dots = \text{constantă}.$

Dacă în sistem unul din termeni, A_1 de exemplu, crește, trebuie ca această creștere să fie compensată de scăderea altor termeni, așa ca suma să rămînă neschimbată. De aceea, rezultatul la care am ajuns se numește legea conservării energiei.

Pe de altă parte, deoarece diferitele feluri de energii le măsurăm obicinuît cu alte unități, atunci între cantitățile A_1 și A_2 a două forme de energii cari se transformă avem raportul constant

$$\frac{A_1}{A_2} = K$$

Așa între lucrul mecanic A și căldura Q avem

$$\frac{A}{Q} = J$$

La o cantitate de energie de prima formă, A , avem cantitatea Q de forma a doua. Cantitățile A și Q se numesc echivalente și raportul J atîrnă de unități. Fiindcă formele de energie se transformă după cantități echivalente, se mai numește rezultatul la care am ajuns și *principiul echivalenței*.

b. Calea raționamentului

Experiențele sînt însoțite totdeauna măcar de erori accidentale; de aceea numerile la cari ajungem diferă întotdeauna între dînsele. Diferențele în valorile lui J , așa cum se obțin astăzi, sînt mici. Aceste diferențe, așa cum fuseseră obținute de Joule, Hirn etc. erau destul de mari. De aceea, în 1847, Helmholtz, în cartea lui *Über die Erhaltung der Kraft*, caută să dea principiului echivalenței o dovadă teoretică. Punctul de plecare al lui Helmholtz este acesta: încercările de construire a unui *perpetuum mobile* de prima specie nereușind, înseamnă că o asemenea mașină e imposibilă. Cum vedem, Helmholtz generalizează, ridicînd la valoarea unui principiu natural cercetările infructuoase făcute înaintea lui. Plecînd de la acest adevăr nediscutabil, el caută să arăte prin raționament că valoarea lui J din

$$J = \frac{A \text{ lucru mecanic}}{Q \text{ căldură}}$$

este aceeași, oricare ar fi procesul de transformare a lucrării mecanice în căldură, ori a căldurii în lucru mecanic. Pentru orice proces de transformare, J are aceeași valoare ca la transformarea de căldură în lucru mecanic, cu ajutorul mașinei cu vaporii.

Să presupunem că un proces I dă căldura Q' pentru lucrul mecanic A' ; raportul e acum

$$\frac{A'}{Q'}$$

pe cînd la mașina cu vaporii raportul este A/Q . Să admitem că am avea

$$\frac{A'}{Q'} < \frac{A}{Q}$$

Modificăm mașina cu vaporii așa ca $Q' = Q$. Atunci $A' < A$. Facem să urmeze lucrurile așa ca procesul I să transforme A' în căldura Q , pe cînd mașina cu vaporii transformă invers $Q \rightarrow A$. În definitiv, procesul I asociat mașinei cu vaporii ar da lucrul mecanic

$$A - A'$$

din nimic; s'ar realiza așa un *perpetuum mobile* de prima specie. Deci trebuie să avem

$$A - A' = 0$$

sau

$$\frac{A'}{Q'} = \frac{A}{Q} = J$$

și J e independent de proces. Dacă $\frac{A'}{Q'} > \frac{A}{Q}$, am face procesele în ordinea inversă, după ce am modificat suprafețele mașinii, așa ca $Q = Q'$. Natural că este indiferent felul vaporilor: pot să fie vaporii de apă, ori SO_2 lichid, ori CO_2 , NH_3 etc.

Pe baza acestui raționament, J apare ca o constantă universală, a cărei valoare am arătat că s'a fixat la $4,189 \cdot 10^7$ pentru o calorie mică sau în cifră rotundă $4,19 \cdot 10^7$, așa cum în genere vom întrebuința valoarea în cele ce urmează. Rezultatul la care am ajuns l-am numit legea conservării energiei, ori principiul echivalenței și alcătuește legea I a termodinamicii sau principiul I.

Expresiunea analitică a legii I a termodinamicii

Corpurile întrebuințate pentru experiențele relative la stabilirea legii I erau supuse la transformări în ciclu închis. Dacă starea finală nu-i identică cu cea inițială, intervin în joc și cantitățile de căldură corespunzătoare acestor schimbări, așa încît Q nu mai corespunde exclusiv lui A și cîtul A/Q va putea varia foarte mult, luînd valori depărtate de valoarea adevărată a lui J . Deci expresiunea

$$\frac{A}{Q} = J$$

este valabilă numai pentru un ciclu închis de transformări. În acest caz avem deci

$$A - JQ = 0$$

Dar dacă ciclul de transformări nu-i închis, corpul trece dintr-o stare A în alta B; cînd ducem corpul pe drumul AIB, avem

$$A_1 - JQ_1 = U_1$$

U_1 fiind o cantitate diferită de zero (fig. 5). Putem duce corpul din B în A pe calea BDA; avem

$$A_2 - JQ_2 = U_2 \quad (1)$$

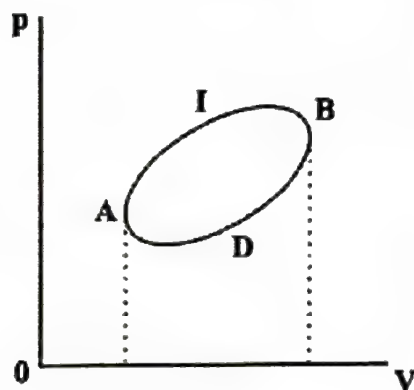


Fig. 5

Pentru ciclul închis AIBDA avem

$$A_1 - JQ_1 + A_2 - JQ_2 = U_1 + U_2 = 0 \quad (2)$$

Atunci

$$U_1 = -U_2$$

Din modul cum utilizăm reprezentarea lui Clapeyron, am văzut că dacă mergînd pe drumul BDA căldura și lucrul mecanic sînt Q_2 și A_2 , atunci pe drumul ADB ele sînt $Q = -Q_2$ și $A = -A_2$. Putem deci scrie (1) sub forma

$$-A_2 - (-JQ_2) = -U_2 = A - JQ = -U_2$$

Relația (2) arată că

$$A_1 - JQ_1 = A - JQ = \dots = U \quad (3)$$

Cantitatea U , independentă de drumul pe care ducem corpul din A în B, se numește variația energiei interioare. Scurt putem să-i spunem *energia*

*interioară*¹, știind însă că-i vorba totdeauna numai de variația ei.

Se vede că pentru cazul general, când transformarea e oarecare și nu-i ciclu închis, U e independent de drum. Asta înseamnă atunci că punând U ca funcțiune a două variabile x și y , vom putea scrie

$$dU = A dx + B dy = \text{diferențială exactă.}$$

Pentru a evita scrierea lui J în diferitele expresiuni ale lui U , putem adopta ca unitate de căldură *termia* propusă de Lippmann; căldura care transformată în lucru mecanic dă naștere unui erg este termia. Măsurînd căldura în această unitate, $A = Q$ și $J = 1$. Cu această nouă unitate, expresiunile se simplifică. Dînd unui corp căldura Q , o parte U servește să-i ridice energia interioară, altă parte servește la lucrarea mecanică exterioară A ; avem în genere

$$Q = U + A$$

și pentru un proces elementar

$$dQ = dU + dA$$

A atîrnă de drumul dintre stările A și B ; U este independent de acest drum; deci Q , în genere, variază cu drumul. Constatările acestea alcătuiesc generalizarea legei I și totodată expresiunea analitică a ei. Numai dU e totdeauna diferențială exactă.

Legea I a termodinamiceii și teoria cinetică

După teoremul forțelor vii avem

$$P_s = \frac{Mv^2}{2}$$

Lucrarea mecanică P_s executată de puterea P în timpul cît mișcă masa M se transformă total în forță vie. Moleculele corpului au cîștigat toate repegiunea² v în aceeași direcție și mișcarea aceasta a corpului a fost numită de Boltzmann mișcare ordonată. Să ne închipuim că, la un moment dat, corpul se oprește pe loc și că toată forța vie se distribue la molecule sub formă de mișcare dezordonată; după Clausius, corpul a cîștigat atunci o cantitate de căldură

¹ Energia internă (*n. ed.*)

² Viteza (*n. ed.*).

egală cu $\frac{Mv^2}{2} = \sum \frac{mu^2}{2}$; temperatura corpului s'a ridicat. Acesta este cazul unei ghiulele, care, aruncată cu mare iușală contra unui părete de oțel, se oprește brusc: temperatura ei se ridică așa de tare, că ghiuleaua se poate înroși. Se vede, din cele de mai sus, că lucrul mecanic $Ps = A$ a trecut total în forța vie $\frac{Mv^2}{2}$. Aceasta a trecut total în căldura

$$Q = \sum \frac{mu^2}{2} = \frac{Mv^2}{2}$$

Păstrînd ca unitate de măsură ergul și termia, avem deci

$$A = Q$$

ceea ce arată că toată lucrarea mecanică s'a transformat în căldură, adică în mișcare dezordonată. Odată cu stabilirea primei legi a termodinamicii, după care căldura se poate transforma în alte feluri de energie sau poate lua naștere din alte feluri de energie, a trebuit să dispară și teoria caloricului nedestructibil, pe care am putea-o numi teoria conservării cantității de căldură. Între legea I și teoria cinetică, acordul e perfect.

B. Aplicații ale lezei I

Călduri specifice la gazurile perfecte¹

Pentru gazurile perfecte s'au stabilit relațiunile

$$pV = RT = \frac{2}{3}n \frac{mu^2}{2}$$

Energia interioară a unui gaz perfect este

$$U = n \frac{mu^2}{2} = \frac{3}{2}RT$$

Se vede de aici că U e funcție de T . În genere, alegînd ca variabile T și V , avem

¹ Pentru metode experimentale, vezi Nernst, *Theoretische Chimie*, pag. 51 (1921).

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

Dacă U este funcție numai de T , avem

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

și deci

$$\frac{dU}{dT} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2}R$$

Equația

$$dQ = dU + dA$$

devine, în cazul cînd dăm unui gaz perfect căldura dQ ,

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + dA = \frac{\partial U}{\partial T} dT + p dV$$

Cînd încălzim gazul la volum constant, avem $dV = 0$ și deci rămîne

$$dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

adică

$$C_V = \frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Căldura specifică moleculară C_V sub volum constant trebuie să fie independentă de temperatură. Această concluzie se verifică la argon, la care s'a găsit $C_V = 2,98$ cal. pînă la temperaturi foarte înalte, circa 2000° . Cînd exprimăm într-adevăr C_V în cal., valoarea lui R este

$$\frac{8,317 \cdot 10^7}{4,19 \cdot 10^7} = 1,98$$

ceea ce dă

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2}1,98 = 2,98 \text{ cal.}$$

Pentru gazurile perfecte avem deci

$$dQ = C_v dT + p dV = \frac{3}{2} R dT + p dV$$

Relația

$$dQ = dU + dA$$

arată că, dacă un gaz perfect se dilată, fără să producă lucrare mecanică exterioară, atunci, deoarece $dA = 0$, urmează

$$dQ = dU$$

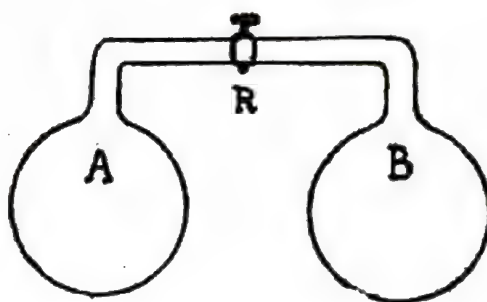


Fig. 6

În 1807, Gay – Lussac¹ lasă ca aerul comprimat dintr'un rezervoriu A să treacă în altul B, în care prealabil era făcut vid (fig. 6). Era de ajuns să se întoarcă robinetul R pentru ca aerul să se dilate în vid. Tot aparatul era pus într'un calorimetru. El nu a observat nici o variație de temperatură a calorimetrului. În aceste condiții, n'a avut loc nici un schimb de căldură cu calorimetrul, deci $dQ = 0$ și prin urmare și $dU = 0$. Prin dilatare, energia internă a gazului n'a variat. Experiența aceasta părea că confirmă concluzia scoasă de noi încă de la început, că U e funcție numai de temperatură la gazurile perfecte. Joule a reluat experiența lui Gay-Lussac. Rezervoriile lui erau două cilindre metalice unite printr'un tub cu robinet. Când pune ambele recipiente într'un calorimetru, Joule nu observă nici el, la dilatarea în vid, variații de temperatură. Dar dacă pune recipientele separat în câte un calorimetru, a observat că recipientul care fusese la început în vid se încălzește, și celălalt, cu aer comprimat, se răcește în urma dilatării aerului și anume cu cât se încălzește unul, cu atât se răcește celălalt; și acum se vede că energia interioară a gazului n'a variat prin dilatare.

¹ W. Ostwald, *Grundriss der allgemeinen Chemie*, pag. 85 (1899).

Pentru a preciza și mai bine faptele, Sir W. Thomson și Joule au întreprins o nouă serie de experiențe, lăsînd să se dilate gazurile printr'un dop de vată așezat într'un tub, de la o presiune p_1 la alta mai mică, p_2 . În această dilatare, ei observă la cele mai multe gaze o scădere de temperatură, pe cînd la H_2 avem creștere de temperatură. La gazele reale deci, în condițiile în cari s'au făcut experiențele, avem o variație a energiei interioare, cînd volumul crește sau descrește. Despre însemnătatea acestor experiențe ale lui Joule și Thomson vom vorbi mai tîrziu, cînd ne vom ocupa de gazele reale.

Dacă lăsăm două gaze cari au aceeași temperatură să se amestice prin difuziune, iarăși nu observăm nici un efect termic. Conchidem că energia internă a unui amestec de gaze este egală cu suma energiilor gazurilor. Constatările din acest paragraf cu privire la energia interioară a unui gaz perfect sînt de fundamentală importanță.

Entropie la gazele perfecte

Am văzut că legea I aplicată gazurilor perfecte conduce la relațiunea

$$dQ = dU + dA = C_v dT + p dV$$

Deoarece dU e diferențială exactă, pe cînd dA nu, urmează că nici dQ nu-i diferențială exactă. Clausius consideră cîtul

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T}$$

Ținînd samă de $pV = RT$, avem

$$\frac{dQ}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} = C_v d \log T + R d \log V$$

Terminii din membrul al doilea sînt acum amîndoi diferențiale exacte; atunci și membrul I e o diferențială exactă, pe care o notăm cu dS , așa că

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_v d \log T + R d \log V$$

Prin integrare se obține funcțiunea S

$$S = \int \frac{dQ}{T} = C_v \log T + R \log V + C$$

C e constanta de integrație. Funcția aceasta S , care ne va servi deseori în cele ce urmează, se numește *entropia gazurilor perfecte* și formula de mai sus

arată cum variază S cu T și V . În această expresie, C_V și V se raportează la mol. gr.

Procese izoterme

În formula

$$dQ = C_V dT + p dV$$

avem pentru $T = \text{constant}$, $dT = 0$ și deci

$$dQ = p dV$$

Prin integrare,

$$Q = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Ținând samă de relația gazurilor perfecte

$$pV = RT$$

avem pentru o moleculă-gr.

$$Q = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT \log \frac{V_2}{V_1} = RT \log \frac{P_1}{P_2}$$

și pentru n mol. gr.

$$Q = nRT \log \frac{V_2}{V_1} = nRT \log \frac{P_1}{P_2}$$

Se vede că, într'o dilatare izotermă a unui gaz perfect, toată căldura Q se transformă în lucrare mecanică exterioară și valoarea lui Q reprezintă lucrul mecanic exterior maxim, ce-l putem căpăta într'o asemenea dilatare.

Aplicație numerică

Ce căldură s'ar dezvolta prin comprimarea izotermă de la 1 la 2 atm a unui litru de gaz perfect de 25°?

Ca să calculăm pe Q , trebuie să aflăm pe n în formula

$$Q = nRT \log \frac{P_1}{P_2} = n \cdot 8,317 \cdot 10^7 \cdot 298 \log 2$$

căci

$$R = 8,317 \cdot 10^7 \text{ și } T = 273 + 25 = 298$$

O moleculă-gr. de gaz perfect ocupă la 0° și 760 mm mercur presiune volumul 22400 cmc. La t° și 760 mm presiune volumul va fi

$$22400(1 + \alpha t) \text{ cmc}$$

iar într'un litru = 1000 cmc vom avea

$$n = \frac{1000}{22400(1 + \alpha t)} = \frac{1}{22,4 \left(1 + \frac{25}{273}\right)} = \frac{273}{22,4 \cdot 298}$$

Atunci Q , în termii ori ergi, va fi

$$Q = \frac{273}{22,4} \frac{8,317 \cdot 10^7}{298} 298 \log 2 = \frac{273}{22,4} 8,317 \cdot 10^7 \log 2$$

$$Q_{\text{cal}} = \frac{Q_{\text{ergi}}}{4,19 \cdot 10^7} = \frac{273}{22,4} 1,98 \cdot 2,3 \log_{10} 2 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{cal}} = 16,7 \text{ cal}$$

Procese izobare

Se caracterizază prin $p = \text{constant}$. Atunci, din $pV = RT$, avem

$$pdV = RdT$$

și

$$dQ = C_V dT + pdV = C_V dT + RdT = (C_V + R) dT$$

Atunci

$$\frac{dQ}{dT} = C_P = C_V + R$$

sau

$$R = C_P - C_V$$

Atît C_P cît și C_V se raportează la cantități moleculare. În cazul cînd le exprimăm în cal., valoarea lui $R = 1,98$. Experiența confirmă această concluzie, cum se vede din tabloul următor:

Gazul	C_p	C_v	$C_p - C_v$
H ₂	6,82	4,70	2,1
N ₂	6,83	4,90	1,93
O ₂	6,96	4,90	2,06
CO ₂	8,92	6,80	2,12
Cl ₂	8,6	5,85	2,75
CO	6,94	4,9	2,04

Din acest tablou, se vede că Cl₂ se îndepărtează mai mult de la regulă, fapt care pînă în prezent nu-și are încă explicarea.

Procese adiabatice. Cazul gazurilor perfecte

Sub acest nume se înțeleg schimbările cari au loc cînd corpul sau sistemul de corpuri este izolat de restul lumii, așa că nu are loc schimb de căldură cu mediul înconjurător. Cu alte cuvinte corpul ori sistemul de corpuri nici nu primește, dar nici nu cedează căldură mediului înconjurător. În formula

$$dQ = dU + dA$$

avem $dQ = 0$; atunci

$$-dU = dA$$

sau pentru gazurile perfecte

$$-C_v dT = p dV = RT \frac{dV}{V}$$

De aici

$$-C_v \frac{dT}{T} = R \frac{dV}{V} = (C_p - C_v) \frac{dV}{V}$$

Scriind $\frac{C_p}{C_v} = K$, avem

$$-\frac{dT}{T} = (K - 1) \frac{dV}{V}$$

sau

$$(K - 1) \frac{dV}{V} + \frac{dT}{T} = 0$$

Integrarea conduce la

$$(K-1)\log V + \log T = \text{constant}$$

ceea ce se poate scrie

$$\log TV^{K-1} = \text{constantă}$$

sau

$$TV^{K-1} = C = \text{constantă} \quad (1)$$

Relațiunea de mai sus se poate transforma, dacă ținem samă de

$$pV = RT \quad (2)$$

Eliminarea lui T între (1) și (2) conduce la

$$pV^K = \text{constantă} \quad (\text{relația lui Poisson}) \quad (3)$$

iar eliminarea lui V între (1) și (2) dă

$$p^{1-K} T^K = \text{constantă} \quad (4)$$

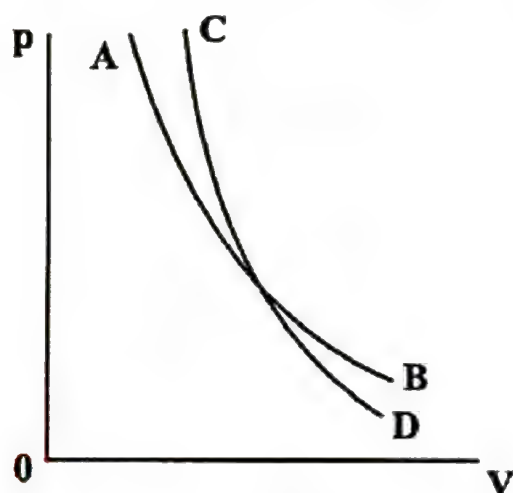


Fig. 7

Alegînd rînd pe rînd cîte două variabile, ajungem la relațiile (1), (3) și (4), cari caracterizază transformările adiabatice la gazele perfecte. Raportîndu-ne la variabilele p și V și utilizînd două axe de coordonate (fig. 7), ecuația

$$pV = RT$$

e reprezentată de hiperbole echilatere de forma AB, pe cînd

$$pV^K = \text{constantă}$$

e reprezentată de o curbă CD.

Probleme relative la procesele adiabatic

1. Comprimăm adiabatic o moleculă-gr. de gaz perfect, de la V_1 la V_2 ; se dă temperatura inițială T_1 și se cere să aflăm temperatura finală. Scriem

$$T_1 V_1^{K-1} = T_2 V_2^{K-1}$$

ceea ce dă

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1}$$

La aer, de exemplu, vom vedea că $K = 1,4$; dacă $T_1 = 273$ și $V_1 = 1000V_2$, avem

$$T_2 = 273 (1000)^{0,4}$$

Atunci

$$\log_{10} T_2 = \log_{10} 273 + 0,4 \cdot 3 = 3,6362$$

ceea ce conduce la $T = 4330^\circ$ sau $t^\circ C = 4057$.

2. Lucrarea mecanică executată în comprimarea unui gaz perfect

În comprimarea adiabatică de la volumul V_1 la V_2 , lucrarea mecanică executată este

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Metoda I

Ținând samă de $pV^K = C = p_1 V_1^K$, avem

$$A = \int_{V_1}^{V_2} C \frac{dV}{V^K} = \frac{C}{1-K} (V_2^{1-K} - V_1^{1-K})$$

sau

$$A = \frac{p_1 V_1^K}{1-K} (V_2^{1-K} - V_1^{1-K}) = p_1 V_1 \frac{V_1^{K-1}}{1-K} (V_2^{1-K} - V_1^{1-K})$$

sau, cum $p_1 V_1 = RT_1$, avem încă

$$A = \frac{RT_1}{1-K} \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1} - 1 \right)$$

În felul acesta calcula Joule lucrul mecanic în comprimarea aerului și măsura cu calorimetrul căldura produsă Q , putînd stabili valoarea lui $J = \frac{A}{Q}$ (nr. 1 din lista dată la pag. 17¹).

Metoda a II-a

În starea inițială, gazul e caracterizat prin datele p_1, V_1, T_1 ; după comprimarea adiabatică, avem p_2, V_2, T_2 . În timpul comprimării, gazul se încălzește. Dacă-l lăsăm să se răcească, temperatura se scoboară de la T_2 la T_1 și gazul cedează căldura $C_V (T_2 - T_1)$. După legea I, această căldură reprezintă lucrul mecanic efectuat; dacă exprimăm în aceleași unități, avem

$$A = -C_V (T_2 - T_1)$$

Dar din problema întâi, am văzut că

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1}$$

Deci

$$A = -C_V T_1 \left(\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1} - 1 \right)$$

Deoarece

$$R = C_P - C_V \text{ și } \frac{C_P}{C_V} = K$$

avem în definitiv

$$A = \frac{RT_1}{1-K} \left[\left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{K-1} - 1 \right]$$

¹ Pag. 33 în ediția prezentă (n. ed.).

Aplicație numerică

Plecăm de la aer de 0° și presiunea de 1 atm. Cît trebuie să-l comprimăm, ca presiunea să se dubleze? Cît se încălzește și ce lucru mecanic se execută dacă masa este de 1 kgr?

Din

$$p_1 V_1^K = p_2 V_2^K$$

avem

$$\frac{p_2}{p_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{1,4} = 2$$

de unde

$$1,4 \log_{10} \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = \log_{10} 2$$

ceea ce dă

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{0,6118}$$

După legea lui Boyle-Mariotte la temperatură constantă, ca să avem presiunea dublă, trebuie ca $V_2 = 0,5 V_1$; aici la comprimarea adiabatică, presiunea se dublează mai răpede, cînd $V_2 = 0,6118 V_1$.

Pentru a răspunde și la întrebarea a doua, considerăm

$$p_1^{1-K} T_1^K = p_2^{1-K} T_2^K$$

Avem $K = 1,41$; atunci pentru cazul dublării presiunii $p_2 = 2 p_1$, avem

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^K = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1-K} = \frac{1}{2^{0,41}}$$

De aici

$$1,41 \log_{10} \frac{T_2}{T_1} = -0,41 \log_{10} 2$$

Cum $T_1 = 273$, găsim $T_2 = 333,45^\circ$.

Calcularea lucrului mecanic dă, pentru o moleculă gr.:

$$A = C_v (T_2 - T_1) = C_v (333,45 - 273) = C_v 60,45$$

Pentru 1 kgr. de aer, $C_v = 0,1685 \text{ cal}$. Atunci $A = 10,253 \text{ cal}$, sau $A = 10,353 \cdot 424 \text{ kgr/m}$.

$$\text{Raportul } K = \frac{C_p}{C_v}$$

La gazurile perfecte, am văzut că

$$C_p = R + C_v \text{ și } C_v = \frac{3}{2}R$$

Atunci

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{R + \frac{3}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1,67$$

Experimental, s'a constatat acest rezultat la vaporii metalici de Hg; din densitatea de vapori, se vede că la acest metal molecula în stare de vapori este identică cu atomul, cu alte cuvinte că acest metal este, în stare de vapori, monoatomic. Această constatare a permis să se tragă două concluzii:

a. Prin metodele experimentale pe cari le vom indica imediat, s'a constatat că și la gazurile nobile (Xe, Kr, Ar, He) raportul $K = \frac{C_p}{C_v} = 1,67$. De aici, Lord

Rayleigh a tras concluzia că și la gazurile nobile molecula e monoatomică.

b. Valoarea lui $C_v = \frac{3}{2}R$ a fost găsită ținându-se seamă de teoria cinetică a gazurilor perfecte. Deoarece valoarea se întâlnește la vaporii metalici, ca și la Xe, Kr, Ar, He etc., urmează că gazurile cu molecula monoatomică sînt cele mai apropiate de gazurile perfecte. Dar în teoria cinetică, toată căldura care se dă se transformă în mișcare dezordonată de translație a moleculelor; la acestea s'a admis că nu există mișcare de rotație. Atunci conchidem că, la gazurile

monoatomice, atomii pot avea numai mișcări de translație și că n'au mișcări de rotație. Vom căuta să lămurim mai târziu această chestiune și să scoatem concluziile trebuitoare.

Metode experimentale pentru determinarea raportului $K = \frac{C_P}{C_V}$

1. Metoda lui Clément și Desormes

Aparatul întrebuințat de dinșii e arătat în fig. 8.

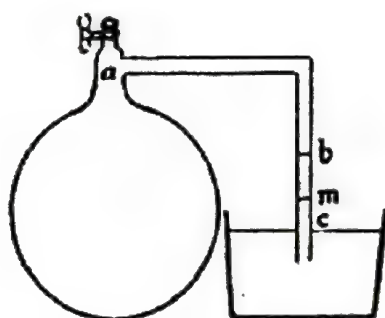


Fig. 8

Se suge prin a ceva aer. Lichidul din pahar se ridică pînă în b, unde $bc = h$. În balon, avem o cantitate de gaz, a cărei stare este dată de p_0 , V_0 și T_0 . Se învîrtește la 180° robinetul a; aerul din cameră pătrunde în balon și comprimă adiabatic aerul aflător mai dinainte acolo; coloana de lichid se scoboară în tub de la b la c. De data aceasta, condițiile sînt p , V , T . Prin această comprimare adiabatică, masa de gaz s'a încălzit și ocupă acum volumul V (V nu-i volumul balonului) la presiunea atmosferică p . În sfîrșit, temperatura gazului se scoboară de la T la T_0 , volumul de gaz se contractează puțin, coloana de lichid se ridică de la c la m, unde $cm = h_1$. În această ultimă fază, condițiile gazului sînt T_0 , presiunea $p - h_1 = p_1$, iar volumul îl admitem tot V , întrucît variația de volum corespunzătoare lichidului, cm , e neglijabilă față de volumul V . Avem deci în cele 3 stări condițiile:

$$p_0 \quad V_0 \quad T_0 \quad (1)$$

$$p \quad V \quad T \quad (2)$$

$$p_1 \quad V \quad T_0 \quad (3)$$

Vom putea scrie:

$$p_0 V_0 = p_1 V$$

la temperatura constantă T_0 , apoi

$$p_0 V_0^K = p V^K$$

De aici deducem

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^K = \left(\frac{p_1}{p_0} \right)^K$$

sau

$$\log \frac{p}{p_0} = K \log \frac{p_1}{p_0}$$

și deci

$$K = \frac{\log \frac{p}{p_0}}{\log \frac{p_1}{p_0}}$$

Ținând samă de

$$p = p_0 + bc$$

și de relația

$$p_1 = p - cm = p - bc + bm = p_0 + bm$$

avem

$$K = \frac{\log \frac{p_0 + bc}{p_0}}{\log \frac{p_0 + bm}{p_0}}$$

Fracțiunile $\frac{bc}{p_0}$ și $\frac{bm}{p_0}$ sînt foarte mici în raport cu 1; dezvoltarea logaritmilor

naturali în serie conduce atunci la

$$K = \frac{bc}{bm}$$

În dezvoltare ne oprim la primul termen.

O demonstrație elegantă se găsește în Nernst¹. Variațiile de volum corespunzătoare la coloanele de lichid bc și cm sînt neglijabile. Cele trei stări sînt

I	p_0	V	T_0	cu n' mol. gr. de gaz
II	p	V	T	cu n mol. gr. de gaz
III	p_1	V	T_0	cu n mol. gr. de gaz.

Volumul V e volumul balonului. La temperatura T_0 , acest volum e umplut la presiunea p_0 de un număr de mol. gr. n' , pe care îl aflăm servindu-ne de relația gazurilor perfecte

$$n'RT_0 = p_0V \quad (1)$$

La presiunea p_1 , numărul de mol. gr. n e dat de

$$nRT_0 = p_1V \quad (2)$$

La deschiderea robinetului, au intrat în balon $n - n'$ mol. gr. de gaz, care la presiunea atmosferică p ocupă volumul ΔV , dat de relația

$$(n - n')RT_0 = p\Delta V$$

Se vede că, ținînd samă de (1) și (2), avem

$$\Delta V = \frac{n - n'}{p} RT_0 = \frac{p_1 - p_0}{p} V$$

La deschidere deci, aerul atmosferic de presiune p comprimă în balon volumul ΔV de gaz și execută lucrarea mecanică

$$p\Delta V = (p_1 - p_0)V$$

Această lucrare mecanică s'a transformat în căldură, așa că putem scrie

$$(p_1 - p_0)V = nC_v(T - T_0) \quad (3)$$

¹ *Theoretische Chemie*, pag. 57 (1921).

Dar la II și III masa de gaz e aceeași; avem

$$pV = nRT \text{ și } p_1V = nRT_0 \quad (4)$$

ceea ce dă

$$\frac{p_1}{p} = \frac{T_0}{T}$$

și

$$\frac{p - p_1}{p} = \frac{T - T_0}{T} \quad (5)$$

Valoarea lui $T - T_0$ scoasă din (5) o trecem în (3) și avem

$$(p_1 - p_0)V = nC_v T \frac{p - p_1}{p}$$

Ținând samă de (4), avem

$$(p_1 - p_0)V = C_v \frac{p - p_1}{p} \frac{pV}{R}$$

sau

$$p_1 - p_0 = (p - p_1) \frac{C_v}{R}$$

Deoarece $R = C_p - C_v$, dacă punem $\frac{C_p}{C_v} = K$, avem

$$\frac{p_1 - p_0}{p - p_1} = \frac{1}{K - 1}$$

De aici,

$$K = 1 + \frac{p - p_1}{p_1 - p_0} = \frac{p - p_0}{p_1 - p_0} = \frac{bc}{bm}$$

2. Metoda lui Lummer și Pringsheim

Un rezervor de cupru de vreo 10 litri este pus într-o baie de apă. Se comprimă aer în acest rezervor. Valorile inițiale bine determinate sînt p_0 și T_0 . Se deschide robinetul; dilatarea adiabatică aduce valorile la p și T . Avem

$$p_0^{1-K} T_0^K = p^{1-K} T^K$$

Se determină exact T ; de aici

$$(1-K) \log \frac{p_0}{p} = K \log \frac{T}{T_0}$$

de unde

$$K = \frac{\log \frac{p_0}{p}}{\log \frac{p_0}{p} + \log \frac{T}{T_0}}$$

Pentru cazul când măsurăm presiunile în atm, avem $p = 1$ și

$$K = \frac{\log p_0}{\log p_0 + \log T - \log T_0}$$

Valorile lui T și T_0 se determină exact prin metoda bolometrului.

3. Metoda lui Kundt

Se bazează pe faptul că reperiunea sunetului într'un gaz atîrnă de $K = \frac{C_p}{C_v}$. Într-adevăr, formula lui Newton

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

dă reperiunea sunetului cînd cunoaștem E , coeficientul de elasticitate al gazului și ρ , densitatea lui ortobarică. Formula de mai sus ia forme diferite, după cum admitem că formarea de unde dilatate și condensate alcătuește un proces izoterm ori adiabatic. În prima ipoteză, cînd procesul e izoterm, avem $T = \text{constant}$;

$$pV = RT$$

prin diferențiere dă

$$Vdp + pdV = 0$$

de unde

$$\frac{\frac{dp}{-dV}}{V} = E = p$$

Atunci

$$v = \sqrt{\frac{E}{\rho}} = \sqrt{\frac{p}{\rho}}$$

Dacă ρ_0 e densitatea la 0°C , avem $\rho = \frac{\rho_0}{1 + \alpha t}$ și

$$v = \sqrt{\frac{p(1 + \alpha t)}{\rho_0}}$$

Pentru aer la 760 mm și 0°C , avem

$$p = 1033 \cdot 981 \text{ și } \rho_0 = 0,001293$$

așa că

$$v = \sqrt{\frac{1033 \cdot 981(1 + \alpha t)}{0,001293}}$$

dă pentru $t = 0^\circ\text{C}$

$$v_0 = 276,5 \text{ m/s}$$

La 15°C , am avea

$$v_{15^\circ\text{C}} = 276,5 \sqrt{1 + 15\alpha} = 288 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Determinările experimentale au dat 330 m/s.

Laplace admite că formarea undelor sonore în gaze ar fi un proces *adiabatic*. Atunci

$$pV^K = \text{constant}$$

$$\log p + K \log V = \text{constantă}$$

și prin diferențiere

$$\frac{dp}{p} + K \frac{dV}{V} = 0$$

ceea ce conduce la

$$\frac{\frac{dp}{-dV}}{\frac{1}{V}} = Kp$$

Atunci

$$v = \sqrt{K \frac{p}{\rho}}$$

Pentru aer, valorile găsite de curînd dau pentru $K = 1,403$. Atunci se vede că pentru $t = 15^\circ\text{C}$, avem

$$v_{15^\circ\text{C}} = \sqrt{1,403 \frac{1033 \cdot 981}{0.001293} (1 + \alpha t)} = 288 \sqrt{1,403} = 333 \text{ m/s}$$

Numărul acesta concordă pe deplin cu valoarea găsită experimental. Atunci scoatem încheerea că valoarea lui v pentru un gaz atîrnă de valoarea lui K .

$$v = \sqrt{K \frac{p}{\rho}}$$

Pentru aer avem, la aceeași temperatură și presiune,

$$v_1 = \sqrt{1,403 \frac{p}{\rho_1}}$$

De aici

$$\frac{v}{v_1} = \sqrt{\frac{K}{1,403} \cdot \frac{\rho_1}{\rho}}$$

Pondul molecular¹ al gazului este însă dat de formula

¹ Masa moleculară (*n. ed.*).

$$M = 28,9 \frac{\rho}{\rho_1}$$

Atunci

$$\frac{v}{v_1} = \sqrt{\frac{K}{1,403} \frac{28,9}{M}} \quad (1)$$

Este de ajuns să cunoaștem raportul reperiunelor sunetului în gaz și aer ca să avem pe K . Raportul reperiunelor v și v_1 se capătă experimental ușor, cu ajutorul metodei figurilor a lui Kundt.



Fig. 9

Un tub cu pulbere de lycopodium ori de dop, ori acid silicic etc., e prevăzut la un capăt cu un dop a, iar la celălalt cu o vargă metalică terminată prin dopul b. Vargă e fixată de o masă la mijlocul ei A. Frecînd porțiunea AC cu o piele prevăzută cu sacîz, determinăm în vargă vibrații longitudinale, care se transmit prin gazul din tub la a; unde directe și cele reflectate dau în tub noduri; distanța a două noduri se poate măsura și deci cunoaște exact. Pentru aer avem

$$\lambda_1 = v_1 T$$

și în gaz

$$\lambda = v T$$

Atunci

$$\frac{\lambda_1}{\lambda} = \frac{v_1}{v}$$

Atunci formula (1) dă

$$\left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 = \frac{1,403 \cdot M}{K \cdot 28,9}$$

De aici putem afla valoarea lui K . Așa au determinat Kundt și Warburg valoarea K pentru vaporii de mercur.

Raportul $K = \frac{C_p}{C_v}$: Rezultate experimentale

Aceste rezultate sînt date în tabloul care urmează:

	K		K		K
aer	1,403	HCl	1,40	Cl ₂	1,32
He	1,67	HI	1,40	Br ₂	1,29
Ar	1,67	H ₂ O (vapori)	1,33	N ₂ O	1,27
Hg (vapori)	1,67	CO ₂	1,30	SO ₂	1,26
CO, O ₂ , N ₂	1,40	CS ₂	1,20	Eter	1,06
H ₂ S	1,33	CHCl ₃	1,15		
CH ₄	1,32	C ₂ H ₅ OH	1,13		
CH ₂ =CH ₂	1,24	C ₆ H ₆	1,11		
NO	1,39				

Din acest tablou se vede că, cu cît molecula e mai complicată, cu atît K e mai mic. Am accentuat mai sus înșămănătatea faptului că la gazurile monoatomice se găsește $K = 1,67$.

La gazurile *poliatomice*, pe lîngă energia de translație L , calculată ca mai sus la gazurile perfecte, intervine și energia E a atomilor în interiorul moleculei. Atunci energia interioară U este dată de

$$U = L + E$$

Aici $L = \frac{3}{2}RT$. Punem $E = hL$; atunci

$$U = (1 + h)L = 1,5(1 + h)RT$$

și

$$\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}(1 + h)R = C_v$$

iar

$$C_p = R + C_v = R + \frac{3}{2}hR + \frac{3}{2}R$$

De aici

$$K = \frac{5 + 3h}{3(1 + h)} = \frac{1,67 + h}{1 + h}$$

ceea ce dă pentru h valoarea

$$h = \frac{1,67 - K}{K - 1}$$

Avem deci posibilitatea ca din cunoașterea lui K să scoatem încheeri cu privire la energia atomilor din moleculă.

La gazele biatomice, în genere $K = 1,4$, ceea ce dă

$$h = 0,67 = \frac{2}{3}; C_v = \frac{3}{2} \left(1 + \frac{2}{3} \right) R = 5 \text{ cal}$$

Pentru vaporii de apă	$K=1,33$	$C_v = 3+3 = 6 \text{ cal.}$
Pentru vaporii de benzol C_6H_6	$K=1,11$	$C_v = 3+15 = 18 \text{ cal.}$
Pentru vaporii de eter	$K=1,06$	$C_v = 3+30 = 33 \text{ cal.}$

Natural, energia interioară a moleculei este cu atît mai mare, cu cît avem mai mulți atomi în moleculă.

Experimental, Koch a constatat că raportul $K = \frac{C_p}{C_v}$ variază cu

temperatura și presiunea. Așa pentru aer

	25 atm	100 atm	200 atm
la 0°C	1,473	1,646	1,828
la -79°C	1,405	2,001	2,413

Relativ la căldurile specifice ale gazurilor, redăm aici dezvoltările ce se găsesc în Perrin¹.

1. Pentru un gaz monoatomic $C_V = 2,98$ cal, ceea ce experiența confirmă la Ar și Hg (vapori). Conchidem că atomii n'au energie de rotație.

2. La moleculele biatomice se pot calcula pentru C_V diferite valori, după felul cum ne închipuim că se mișcă atomii în moleculă². Așa, dacă sistemul de doi atomi se poate compara cu un corp solid, se calculează $C_V = 5,96$ dacă nu există axă de revoluție și $C_V = 5$ dacă atomii stau ca la o halteră. În caz când sistemul nu se poate asemăna cu un corp solid și atomii au mișcare oscilatoare în interiorul moleculei, C_V este mai mare decât 5 și poate ajunge la 7.

La hidrogen s'a găsit de Eucken $C_V = 3$ la $T = 50$ sau $t = -223$, ceea ce nu concordă cu valorile de mai sus. Este deci nevoie de dat o explicație și acestui fapt. Vom reveni mai târziu asupra chestiei, arătând că este nevoie să se introducă noi ipoteze, părăsindu-se drumul clasic.

În sfârșit, Langevin se ocupă de căldura specifică sub volum constant la gazurile puternic comprimate. Ciocnirile între molecule sînt acum mai dese, ele se deformează și o parte din energie apare ca energie potențială, ascunsă, așa cum cere teoria ciocnirilor, când considerăm faza I la corpurile perfect elastice. Acum intervine însă și un alt factor: la gazurile puternic comprimate, atomii a două molecule vecine vin în imediata apropiere; atracțiile acestor atomi slăbesc legăturile dintre atomi în interiorul moleculelor³: atomii devin mai mobili; gazurile puternic comprimate s'ar apropia așa de corpurile solide; căldura s'ar găsi mai ales sub formă de mișcări atomice și nu moleculare.

Gazurile reale și legea I a termodinamiceii

Cînd ne-am ocupat de energia interioară a gazurilor, am descris experiențele lui Gay-Lussac și Joule făcute cu aerul și cari păreau că arată că energia interioară U este și la gazurile reale independentă de volum.

¹ *Les atomes*, (pag. 92, 93, 98 și 221, 222). Perrin expune acolo vederile lui Boltzmann.

² Vezi și Vigneron, pag. 22-25 (1924).

³ Interpretarea aceasta e în deplin acord cu cele ce am arătat în *Introducere în studiul chimiei fizicale. I. Teoria cinetică*, la pag. 158-159 (1921).



Fig. 10

Pentru a avea în această privință rezultatele sigure, am amintit atunci că Joule și Sir W. Thomson au întreprins o altă serie de experiențe, lăsând să treacă un curent de gaz printr'un dop de vată, de la o presiune p_1 la alta mai mică p_2 (fig. 10). La unele gaze cum e aerul, CO_2 etc., ei constată o scădere de temperatură $T_1 - T_2$ proporțională cu diferența de presiune $p_1 - p_2$, pe cînd la hidrogen constată că avea loc o creștere de temperatură. Teoria lui Van der Waals și legea I permit să ne dăm samă de aceste constatări.

Formulele $dQ = dU + dA$ și $Q = U + A$ dau pentru procesul adiabatic $Q = 0$ și

$$-U = A$$

În detenta gazului real, are loc o variație a energiei interioare $-U$ egală cu lucrarea mecanică exterioară A executată de gaz. Dar cînd gazul se dilată prin tampon, pe de o parte se execută lucru mecanic $p_1 V_1$ la presiunea constantă p_1 pentru o mol. gr., iar pe de alta se cîștigă lucrarea mecanică $p_2 V_2$ la presiunea constantă p_2 . Lucrul mecanic executat de o mol. gr. către exterior este deci

$$A = -U = p_2 V_2 - p_1 V_1$$

Să calculăm atît pe $-U$, cît și diferența din membrul al doilea. Avem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

de unde

$$-U = -\int dU = -\int \frac{\partial U}{\partial T} dT - \int \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

Dar am văzut că

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$$

de unde

$$-\int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial U}{\partial T} dT = -C_V (T_2 - T_1)$$

Pentru a calcula $\int \frac{\partial U}{\partial V} dV$, trebuie să ne amintim că, după Van der Waals, cînd gazurile se dilată, se execută lucrări mecanice contra atracțiilor moleculare. Valoarea acestor atracții ca presiune îndreptată către interior știm că este a/V^2 , așa că

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial U}{\partial V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V^2} dV = -a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

Atunci

$$-U = -C_V (T_2 - T_1) + a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (1)$$

După Van der Waals

$$p_1 V_1 = RT_1 - \frac{a}{V_1} + b p_1 + \frac{ab}{V_1^2}$$

$$p_2 V_2 = RT_2 - \frac{a}{V_2} + b p_2 + \frac{ab}{V_2^2}$$

Atunci

$$p_2 V_2 - p_1 V_1 = R(T_2 - T_1) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} + b(p_2 - p_1) + ab \left(\frac{1}{V_2^2} - \frac{1}{V_1^2} \right) \quad (2)$$

Deoarece a și b sînt cantități foarte mici, termenul care conține ab e neglijabil; relația (2) devine, ținînd samă de (1)

$$-C_V (T_2 - T_1) + \frac{a}{V_2} - \frac{a}{V_1} = R(T_2 - T_1) - \frac{a}{V_2} + \frac{a}{V_1} + b(p_2 - p_1) \quad (3)$$

Cum am văzut

$$C_P = R + C_V$$

Atunci (3) trece în

$$-C_p(T_1 - T_2) = 2a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) + b(p_1 - p_2) \quad (4)$$

Putem afla o valoare aproximativă a termenului întâi din membrul al doilea, scriind

$$\frac{1}{V_2} = \frac{p_2}{RT_2} \quad \text{și} \quad \frac{1}{V_1} = \frac{p_1}{RT_1}$$

așa că avem

$$C_p(T_1 - T_2) = -\frac{2a}{R}\left(\frac{p_2}{T_2} - \frac{p_1}{T_1}\right) - b(p_1 - p_2) \quad (5)$$

Considerînd cazul cînd valorile T_1 și T_2 sînt foarte apropiate, avem

$$C_p(T_1 - T_2) = \frac{2a}{RT_1}(p_1 - p_2) - b(p_1 - p_2) = (p_1 - p_2)\left[\frac{2a}{RT_1} - b\right]$$

Expresiunea

$$\frac{\frac{2a}{RT_1} - b}{C_p} = K$$

este o cantitate constantă. În $T_1 - T_2 = K(p_1 - p_2)$, această constantă K va determina sămnul lui $T_1 - T_2$, deoarece avem totdeauna $p_1 > p_2$. Să căutăm să calculăm K . Valorile lui a și b din ecuația lui Van der Waals atîrnă de unitățile alese pentru volume și presiuni. Pentru *litru* și *atm*, avem

$$1 \text{ litru/atm} = 1000 \cdot 1033 \cdot 981 \text{ ergi} = 10^9 \cdot 1,01 \text{ ergi}$$

Valoarea lui R în ergi, $8,317 \cdot 10^7$ devine în litru/atm

$$R = \frac{8,317 \cdot 10^7}{1,01 \cdot 10^9} = 0,082 \text{ litru/atm}$$

iar 1 litru/atm valorează

$$\frac{1,01 \cdot 10^9}{4,19 \cdot 10^7} = 24,1 \text{ cal.}$$

Deoarece C_p e dat în cal., pentru a-l transforma în litru/atm trebuie să-l împărțim prin 24,1; valoarea lui K devine

$$K = \frac{\frac{2a}{RT_1} - b}{\frac{C_p}{24,1}} = \frac{\frac{2a}{0,082T_1} - b}{C_p} 24,1$$

Vom considera câteva date numerice.

1. La oxigen

$$C_p = 6,9 \text{ cal; } a = 1,36; \quad b = 0,0316; \quad RT_1 = 273 \cdot 0,082 = 22,4$$

$$K = \frac{\frac{2,72}{22,4} - 0,0316}{6,9} 24,1 = 0,31$$

Formula

$$T_1 - T_2 = K(p_1 - p_2) = 0,31(p_1 - p_2)$$

dă $T_1 - T_2 = 0,31$ pentru $p_1 - p_2 = 1 \text{ atm}$. Joule și Thomson au găsit $T_1 - T_2 = 0,28$ pentru $p_1 - p_2 = 1 \text{ atm}$, în bun acord cu teoria.

2. La CO_2 ,

$$C_p = 2,9 \text{ cal, } a = 3,61, b = 0,0428$$

$$T_1 - T_2 = \frac{\frac{7,22}{22,4} - 0,0428}{8,9} = 0,77$$

pe cînd, experimental, Kessler a găsit $T_1 - T_2 = 1,17$ la $t = 20^\circ$.

3. Pentru hidrogen, Joule și Thomson constatară o creștere de temperatură la dilatarea prin tampon. De fapt, Regnault găsi că H_2 este un gaz "plus que parfait", la care $p_1 V_1 > p_2 V_2$ cînd $p_1 > p_2$.

În relația (1), membrul al doilea e negativ acum și de aceea sămnu lui

U se schimbă. Acum avem într-adevăr

$$C_p = 6,82 \text{ cal}, \quad a = 0,18, \quad b = 0,023$$

și

$$K = \frac{\frac{0,38}{22,4} - 0,023}{6,82} 24,1 = -0,02$$

Același lucru îl întâlnim și la heliu. Pentru aceste două gaze, valoarea lui

$$K = \frac{\frac{2a}{RT_1} - b}{C_p} 24,1$$

este negativă când plecăm de la $T_1 = 273$.

Cu cât T_1 scade, cu atât în numărător termenul $2a/RT_1$ crește și vom găsi o temperatură T care să satisfacă relația

$$\frac{2a}{RT} - b = 0$$

Pentru hidrogen, această temperatură este dată de

$$\frac{0,38}{0,082T} - 0,023 = 0$$

și are valoarea $T = 200$. La $T = 200$ sau $t = -73^\circ \text{C}$, valoarea lui K pentru hidrogen este zero. Sub temperatura $T = 200^\circ$, la hidrogen avem ca și la celelalte gaze $K > 0$. De fapt, Olszewski a constatat că la -80° hidrogenul prin dilatare se răcește, ca și O_2 , CO_2 etc. Temperatura T care face $K = 0$ se numește punct de inversiune. Cu mașina Linde n'am putea lichefia H_2 , plecând de la temperaturi mai mari decât -73°C . Ca să-l transformăm în lichid prin răcire cu contracurent, trebuie să-l răcim prealabil sub -73°C .

Bioxidul de carbon și oxigenul se pot lichefia ușor cu mașina Linde, plecând de la temperatura ordinară, căci punctele lor de inversiune sînt foarte înalte. Din datele numerice de mai sus, avem

$$\text{pentru oxigen} \quad T = 1065^\circ \text{K sau } 792^\circ \text{C}$$

$$\text{iar pentru } \text{CO}_2 \quad T = 2050^\circ \text{K absolut}$$

De fapt, Joule și Thomson, lucrînd cu aceste din urmă gaze la temperaturi

mai ridicate, constată că efectul $T_1 - T_2 = K(p_1 - p_2)$ era mai mic. Din expunerea de mai sus, se vede pentru ce hidrogenul n'a putut fi lichefiat cu mașina Linde-Hampson. Heliul se poartă la fel cu hidrogenul.

Schimbările de stare și legea I

Topirea

Temperatura de topire (sau punctul de topire) se caracterizază prin aceea că la această temperatură pot sta împreună, pot coexista, corpul solid și lichid. Se cunosc din fizică legile topirei. Căldura ce trebuie s'o dăm, ca să topim 1 gr. de substanță, se numește căldură de topire; când topim o molec. gr., avem căldura moleculară de topire.

Din punct de vedere termodinamic, trebuie să ținem samă de faptul că în timpul topirii temperatura rămîne neschimbată și că lucrarea mecanică exterioară executată în timpul topirei este extrem de mică, întrucît și variația de volum este foarte mică. Formula

$$dQ = dU + dA$$

trece în acest caz în

$$dQ = dU$$

căci dA este neglijabil.

Experimental se constată că, dacă variem presiunea, variază și punctul de topire, așa că putem topi un corp sub diferite presiuni, la diferite temperaturi. Ne propunem atunci să vedem cum variază căldura de topire Q cu temperatura.

Prima metodă

Luăm un corp la punctul de topire T ; sistemul e în parte solid, în parte lichid, cu alte cuvinte avem înaintea noastră două faze. Sub o altă presiune, punctul de topire va fi $T + dT$. Putem aduce o moleculă gr. de corp solid de temperatură T în lichid de $T + dT$ pe două căi și variația energiei interne U va fi aceeași, conform cu legea I.

a. Topim corpul la T , se absoarbe căldura Q ; lichidul obținut îl încălzim cu dT ; îi dăm căldura CdT , dacă notăm cu C căldura specifică a lichidului. Variația energiei interioare în acest proces este

$$U = Q + CdT$$

b. Încălzim întâi corpul solid cu dT , îi dăm căldura $C_s dT$; îl topim apoi la $T+dT$ și căldura de topire absorbită este $Q+dQ$. Odată cu încălzirea solidului cu dT , a trebuit să modificăm și presiunea exterioară; această modificare reprezintă o lucrare mecanică exterioară câștigată sau consumată, care deci nu intră în valoarea lui U . Pe această a doua cale avem

$$U = C_s dT + Q + dQ$$

Deoarece variația energiei interioare U atîrnă numai de starea inițială și finală și este independentă de drumul intermediar, vom scrie

$$Q + C dT = C_s dT + Q + dQ$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_s$$

Pentru apă, Pettersen a găsit:

la	$t = -2,8^\circ$	-5°	$-6,5^\circ$
	$Q = 77,85$	76,75	76,0 cal.

De aici se calculează

$$\frac{dQ}{dT} = 0,5 \text{ cal}$$

pe cînd

$$C - C_s = 1,000 - 0,602 = 0,498 \text{ cal}$$

Metoda a doua

Fu aplicată de Lippmann. Dacă U atîrnă numai de starea inițială și finală, atunci dU e diferențială exactă. La topire am văzut că avem dA neglijabil și formula

$$dQ = dU + dA$$

trece în

$$dQ = dU$$

Atunci și dQ e diferențială exactă. Pentru a aplica legea I, calculăm dQ , alegînd două variabile independente și scriem că dQ e diferențială exactă.

Luăm un gr. de corp la temperatura de topire T ; fracția x e lichidă, $1-x$ solidă. Notăm cu u' volumul specific al lichidului și u al corpului solid.

Volumul corpului este

$$V = u'x + u(1-x)$$

Dăm căldura dQ ca să trecem de la temperatura T la $T+dT$ și în același timp variem și presiunea. Cu ajutorul căldurii dQ , ridicăm temperaturile la corpul solid și lichid, ceea ce reclamă căldurile $C_s dT(1-x)$ și $x C dT$ și topim dx gr.

Dacă căldura de topire este Q pentru 1 gr., se absorb $Q dx$ cal. pentru topirea celor dx mol. gr. Avem atunci

$$dQ = (1-x)C_s dT + x C dT + Q dx$$

sau

$$dQ = [(1-x)C_s + x C] dT + Q dx = dU$$

Deoarece dQ e diferențială exactă, avem

$$\frac{d}{dx}((1-x)C_s + x C) = \frac{dQ}{dT}$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_s$$

ca în cazul metodei întâi.

Evaporarea

Evaporînd un gr. de substanță la temperatură constantă, se absoarbe căldura de evaporare L , care este suma căldurii de evaporare interne λ și a lucrării mecanice exterioare, executate în timpul evaporării către exterior. Atunci avem

$$L = \lambda + p(V - v)$$

unde p e tensiunea de vapori, V = volumul unui gr. ori molecular în stare de vapori și v volumul în stare lichidă fie pentru 1 gr., fie pentru o mol. gr. Voim să vedem cum variază L cu temperatura.

Metoda lui Lippmann

Avem 1 gr. de substanță. Frația x este în stare de vapori saturați, iar $1-x$ în stare lichidă. Temperatura e T . Dînd căldura dQ , avem

$$dU = dQ - pdV$$

Cu căldura dQ , reușim:

1. să ridicăm temperatura vaporilor saturați cu dT , așa ca ei să rămie tot saturați; se absoarbe așa căldura $xC_g dT$ dacă C_g = căldura specifică a vaporilor saturați;
2. să ridicăm temperatura lichidului cu dT , ceea ce reclamă căldura $C(1-x)dT$;
3. să evaporăm cantitatea dx , ceea ce necesită Ldx unități de căldură. În definitiv,

$$dQ = xC_g dT + (1-x)CdT + Ldx \quad (1)$$

Volumul V ocupat de substanță se calculează ținând samă că u' = volumul specific al vaporilor saturați, u = volumul specific al lichidului. Avem

$$V = u'x + (1-x)u \quad (2)$$

Variabilele sînt T și x . Avem

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial x} dx \quad (3)$$

Ținînd samă de (2), avem

$$\frac{\partial V}{\partial T} = x \frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial u}{\partial T} \quad (4)$$

și

$$\frac{\partial V}{\partial x} = u' - u$$

Ținînd samă de (1), avem

$$dU = [xC_g + (1-x)C]dT + Ldx - p \left[x \frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial u}{\partial T} \right] dT - p(u' - u)dx$$

sau, grupînd termenii,

$$dU = \left[xC_g + (1-x)C - p \left(x \frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial u}{\partial T} \right) \right] dT + [L - p(u' - u)]dx$$

Deoarece dU e diferențială exactă, scriem

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[xC_g + (1-x)C - p \left(x \frac{\partial u'}{\partial T} + (1-x) \frac{\partial u}{\partial T} \right) \right] = \frac{\partial}{\partial T} (L - p(u' - u))$$

ceea ce dă

$$C_g - C - p \left(\frac{\partial u'}{\partial T} - \frac{\partial u}{\partial T} \right) = \frac{dL}{dT} - p \left(\frac{\partial u'}{\partial T} - \frac{\partial u}{\partial T} \right) - (u' - u) \frac{dp}{dT}$$

Făcînd reducerile trebuitoare, avem

$$\frac{dL}{dT} = C_g - C + (u' - u) \frac{dp}{dT} \quad (5)$$

Am fi putut întrebuița și metoda directă, cum am făcut la topire. Evaporăm 1 gr. de lichid la T și apoi încălzim vaporii saturați cu dT , așa ca ei să rămîie tot saturați. Se absoarbe așa în total căldura $L + C_g dT$ pe drumul acesta. Dar putem încălzi întîi lichidul cu dT și apoi să-l evaporăm la $T + dT$. Am scrie că variațiile lui U pe ambele căi sînt aceleași. Am ajunge tot la formula (5), ca prin metoda Lippmann.

Merită însă o atențiune specială noțiunea de căldură specifică, C_g , a vaporilor saturați. La temperatura T evaporăm 1 gr. de lichid; dăm căldura L și cîștigăm lucrul mecanic $p(u' - u)$; încălzim vaporii saturați cu dT la presiunea constantă p ; dăm căldura $C_p dT$; apoi la temperatura $T + dT$ comprimăm vaporii așa ca să ridicăm presiunea de la p la $p + dp$, ultima corespunzînd temperaturii $T + dT$; în comprimare se dezvoltă o cantitate de căldură, pe care o putem ușor calcula. Variația de volum specific cu presiunea este

$$\frac{\partial u'}{\partial p} dp$$

și lucrul mecanic corespunzător acestei variații de volum este

$$p \frac{\partial u'}{\partial p} dp$$

ceea ce putem scrie încă

$$p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT} dT$$

În definitiv, pentru a încălzi cu dT 1 gr. de vapori, așa ca să rămie saturați, dăm căldura $C_g dT$, egală cu suma căldurilor arătate în operațiile de mai sus

$$C_g dT = C_p dT + p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT} dT \quad (6)$$

ceea ce conduce la

$$C_g = C_p + p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

În această expresiune, avem totdeauna

$$C_p > 0, \quad p > 0, \quad \frac{\partial u'}{\partial p} < 0 \text{ și } \frac{dp}{dT} > 0$$

Sămnul lui C_g va atîrnă deci de mărimea relativă a termenilor $C_p > 0$ și $p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT} < 0$. Vom putea avea

$$C_g > 0$$

după cum

$$C_p + p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT} > 0$$

Cînd $C_g > 0$, trebuie să dăm căldură pentru încălzirea și comprimarea vaporilor, așa ca să-i menținem saturați. Asta însemnă că, prin comprimarea vaporilor, căldura

$$p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

nu ajunge să acopere căldura $C_p dT$. Este nevoie să mai dăm căldura corespunzătoare sumei algebrice

$$\left(C_p + p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT} \right) dT$$

Pentru a acoperi această lipsă de căldură și vaporii în comprimare se condensează parțial, cedînd așa căldură.

Deci în cazul cînd $C_g > 0$, comprimarea vaporilor e însoțită de condensarea lor parțială; dilatarea, din contra, absoarbe o cantitate de căldură mai mică decît $C_p dT$; temperatura se scoboară cu $\Delta T < dT$ și vaporii rămîn nesaturați, sau supraîncălziți.

Cînd $C_g < 0$, avem, în valoare absolută

$$C_p < p \frac{\partial u'}{\partial p} \frac{dp}{dT}$$

Comprimarea degajază atîta căldură, încît valoarea $C_p dT$ e întrecută; temperatura se ridică cu $\Delta T > dT$ și vaporii devin prin comprimare supraîncălziți și deci nu se condensază. Atunci dilatarea adiabatică răcește vaporii cu $\Delta T > dT$ și îi silește ca în parte să se condenseze.

În cazul cînd $C_g = 0$, atît dilatarea, cît și comprimarea vaporilor îi lasă saturați. Pentru temperaturi depărtate de cea critică, putem transforma expresiunea (6) ținînd samă de faptul că, pentru o mol. gr., avem

$$u' = V = \frac{RT}{p}$$

La temperatură constantă avem

$$\frac{dV}{dp} = \frac{\partial u'}{\partial p} = -\frac{RT}{p^2}$$

și (6) devine

$$C_g = C_p - \frac{RT}{p} \frac{dp}{dT} = C_p - u' \frac{dp}{dT} \quad (7)$$

Atunci, înșămînînd cu λ căldura mol. de evaporare, avem $\lambda = ML$ și relația (5) dă

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_g - C + (u' - u) \frac{dp}{dT} \quad (8)$$

unde C_g , C , u' și u se raportează la o moleculă. gr. Această relație, departe de punctul critic, devine

$$\frac{d\lambda}{dt} = C_g - C + u' \frac{dp}{dT}$$

căci u e mic față de u' . Ținând samă și de (7) avem

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_p - C \quad (9)$$

care e analogă expresiunii $\frac{dL}{dT}$ de la topire; $\frac{d\lambda}{dT}$ și $\frac{dL}{dT}$ atîrnă în acest caz numai de căldurile specifice ale corpurilor și anume C_p, C pentru evaporare și C, C_s pentru topire. Expresiunile lui $\frac{dL}{dT}$ ca și $\frac{d\lambda}{dT}$ dat de (9) alcătuiesc cazuri particulare ale unei formule mai generale, pe care vom semnala-o mai târziu.

Putem utiliza relația (7) ca să calculăm C_g pentru vaporii de apă. La $t = 100^\circ$, avem $C_p = 0,45$, $u' = 1,650$ litri și $\frac{dp}{dT} = 0,042$; atunci

$$u' \frac{dp}{dT} = 0,0694 \text{ litr./atm.} = 0,0694 \cdot 24,1 \text{ cal.} = 1,67 \text{ cal.}$$

Atunci

$$C_g = 0,45 - 1,67 = -1,22 \text{ cal.}$$

Comprimînd 1 gr. de vaporii de apă la 100° , se dezvoltă 1,2 cal.; dacă această căldură nu se degajază, vaporii de apă rămîn supraîncălziți. Dacă dilatăm adiabatic vaporii de apă, ei se condensază. În special condensarea se face în jurul firelor de colb, ori al ionilor, cînd îi introducem în vaporii dilatați.

Termochimia¹

Mai înainte ne-am ocupat de schimbările de stare. Vom trece acum la schimbările chimice, pe care le vom considera din punctul de vedere al legii I. Plecăm de la un caz concret. Luăm un amestec compus din două vol. H_2 și un

¹ Capitolul acesta este aproape în întregime după Sackur, *Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik*.

vol. O_2 și începem să-l încălzim, plecând de la temperaturi joase. Ne îngrijim ca volumul amestecului să rămîie constant. Căldura ce i-o dăm

$$dQ = dU + dA$$

servește să facă să crească numai U , căci volumul fiind constant, $dA = 0$. La o temperatură anumită însă, ambele gaze se combină pentru a da apă. Temperatura aceasta este numită de aprindere și reacția chimică se face cu dezvoltare de căldură. Acum energia internă a sistemului a suferit o scădere, egală cu căldura dezvoltată. Putem repeta experiența cu un amestec de S și Fe în pulbere. La o temperatură determinată, ambele corpuri se unesc pentru a da SFe și cu ocazia aceasta se dezvoltă căldură. Am ales exemplele de mai sus, condiționându-le de constanța volumului. Se poate însă întîmpla ca odată cu reacția chimică să varieze și volumul; în acest caz, căldura dezvoltată de reacție servește pe de o parte la încălzirea sistemului, iar pe de alta ca să facă lucru mecanic exterior.

De aceea, dacă voim să avem cunoștință exactă de toată căldura dezvoltată, va trebui să ne îngrijim ca volumul și temperatura să rămîie neschimbate. În aceste condițiuni, căldura Q dezvoltată reprezintă scăderea energiei interne a sistemului și se numește căldură de reacție. Astfel e cazul reacției chimice cînd niște corpuri $A+B$ se transformă în altele, $C+D$



Cînd este vorba de căldură ce se dezvoltă în formarea unui corp A din elemente, se dă acestei călduri numele de căldură de formare. Vom stabili mai tîrziu relația ce există între căldura reacției de mai sus, (1), și căldurile de formare ale corpurilor A, B, C, D din elemente. Cînd o reacție chimică se face cu dezvoltare de căldură, reacția se numește exotermică și Q se consideră în termochimie pozitiv; dacă reacția se face cu absorbire de căldură, ea este endotermică și $Q < 0$.

Cantitatea de căldură Q atîrnă de cantitatea de substanță care ia parte la reacție; pentru a avea rezultate comparabile, Q se raportează totdeauna la cantități moleculare, așa cum acestea sînt date de densitățile de vapori.

Cînd corpul e solid sau lichid și nu-i cunoaștem densitatea de vapori, pondul molecular se raportează la formula chimică ce o atribuim acestui corp. Așa 206 gr. Pb se unesc cu 32 gr. S dezvoltînd 18400 cal.; atunci $Q = +18400$

cal. este căldura de formare a sulfurii de plumb din elementele solide.

Termochimia studiază căldurile de reacție, în aceste condiții: volum și temperatură constante și reacții între cantități moleculare. O serie de convențiuni au stabilit și modul cum trebuie redată în scris rezultatele termochimice. Formulele întrebuințate sînt de forma:



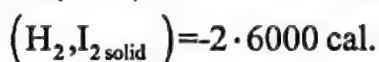
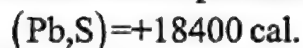
Așa



sau



Pentru un HI avem deci -6000 cal. Pentru prescurtare se poate încă scrie



E greu să menținem volumul constant, cînd are loc o reacție chimică. Cînd volumul crește, avem lucru mecanic pozitiv; în cazul contrar, lucrarea mecanică e negativă. Dacă reacția se face în vas deschis, presiunea e constantă și căldura de reacție Q apare ca suma căldurei măsurate Q' și a celei consumate ca lucrare mecanică exterioară A ,

$$Q = Q' + A$$

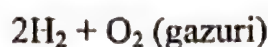
Cînd reacția se face între corpuri solide și lichide, în genere A este mic și putem pune

$$Q = Q'$$

Dacă la reacție iau parte și gaze, se poate ține seamă de valoarea lui A . În cazul reacției la presiune constantă p , dacă V este volumul unei mol. gr. la temperatura T și presiunea p , atunci $pV = RT$ este lucrarea mecanică exterioară pentru o mol. gr. și nRT pentru n mol. gr., așa că $Q = Q' + nRT$.

La $H_2 + I_{2(solid)}$ avem $n = 1$, căci apar două vol. HI, dar dispăre 1 vol.

de H_2 . În același fel se calculează A când e vorba de vapori. La reacția

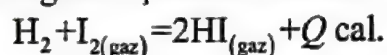


avem $n = -1$ când rezultă vapori de apă și $n = -3$ când rezultă apă lichidă. Calculele au arătat că în multe cazuri nRT e mic față de Q' .

Energia internă a unei substanțe atîrnă de starea ei de agregare; un corp în stare solidă are energia interioară mai mică decît același corp în stare lichidă la aceeași temperatură. Tot așa, vaporii au mai multă energie interioară decît solidul ori lichidul din care provin. Căldura de reacție va atîrna deci de starea de agregare a corpurilor care iau parte la reacția chimică.

La formarea SPb din $S+Pb$, toate corpurile sînt în stare solidă. Din contra, acidul iodhidric îl putem avea

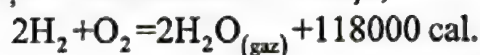
1. ori din H_2 și I_2 în stare de gaze și atunci scriem



combinarea e exotermică, ori

2. din $H_{2(gaz)} + I_{2(solid)} = 2HI - 2 \times 6000 \text{ cal.}$

În cazul din urmă, reacția e endotermică. Tot așa,



pe cînd



Diferența de 19000 cal. este căldura de evaporare a două mol. gr. (36 gr.) apă.

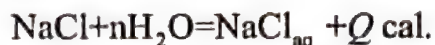
S'au propus diferite prescurtări pentru notarea stării de agregare a corpurilor.

Pfaundler propune să se întrebuițeze o linie pusă deasupra simbolului cînd corpul e gazos, cum ar fi $\overline{H_2O}$ pentru vapori de apă, sau dedesubtul corpului, cînd e solid; $\underline{H_2O}$ însemnă gheață. Semnele se pun numai cînd e vorba de

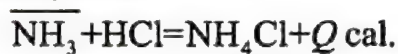
corpuri care iau parte la reacție sub diferite stări de agregare. De exemplu, e de prisos să scriem $\overline{H_2}$ ori $\underline{O_2}$ la temperatură ordinară, căci se știe că aceste corpuri în aceste condiții sînt gaze.

Dizolvarea unei substanțe este și ea însoțită de schimb de căldură cu exteriorul. Aceasta e căldura de dizolvare. Valoarea ei atîrnă de multe ori de cantitatea de dizolvant. Cînd soluția e foarte diluată, se constată că, adăugînd o nouă cantitate de dizolvant, nu mai are loc nici un schimb de căldură cu

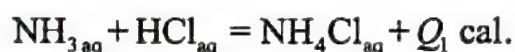
exteriorul. Căldura de dizolvare e aceea care se produce la formarea unei soluții foarte diluate. Dizolvarea se arată prin formula



NaCl_{aq} înseamnă soluția foarte diluată, formată cu un număr mare n de molecule de apă. Cele de mai sus arată că alta e căldura de reacție a substanțelor luate în stare de gaz și alta când le avem în soluții. Pentru a ține samă de toate convențiile, va trebui deci să indicăm reacția următoare, din punct de vedere termochimic, astfel:



sau



Observații relative la metodele experimentale întrebuintate în determinări calorimetrice¹

Un număr mare de experimentatori au făcut asemenea determinări; cităm câteva nume: Hess, Thomson, Berthelot, Favre și Silberman, Stohmann, de Forcrand, Luginin, Th. W. Richards, Wrede, W. A. Roth etc. Din cauza schimbului de căldură cu exteriorul, temperatura finală a calorimetrului este totdeauna mai mică decât cea adevărată. Rumford credea că evită erorile, determinînd întîi aproximativ variația de temperatură ΔT ; ia apoi temperatura inițială a calorimetrului cu $\Delta T/2$ grade mai jos decât a mediului înconjurător. În aceste condițiuni, Rumford crede că se cîștigă de la un mediu înconjurător tot atîta căldură în faza I a experienței (cîtă vreme temperatura e mai joasă decât a mediului), cît se cedează acestui mediu în faza a II-a (cînd temperatura e mai mare decât a mediului).

Pfaundler și Regnault fixază temperatura finală a calorimetrului observînd mersul temperaturilor cu timpul, multă vreme după ce reacțiunea a avut loc. Ei calculează din aceste observațiuni corecțiunile ce trebuie aduse temperaturii finale cetite².

Richards a arătat că amîndouă metodele amintite mai sus prezintă încă

¹ Detalii și literatură în Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 674 și următoarele (1921). De asemenea, în toate cărțile de fizică, Jamin și Bouty, Chappius și Berget, Müller-Pouillet etc.

² Detalii în Müller-Pouillet, *Wärmelehre*, pag. 171 și următoarele.

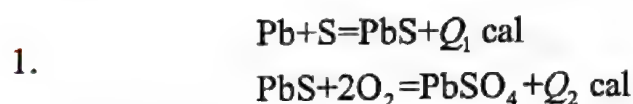
cauze de erori. El reduce cât mai mult schimbul de căldură cu exteriorul, luînd oarecare măsuri de ordin practic. În primul loc utilizează vase Dewar; în al doilea loc, realizează un calorimetru în care mediul înconjurător suferă exact aceleași variațiuni de temperatură ca și calorimetrul. E principiul inelului de gardă, pus în practică de Sir W. Thomson la electrometrul său, cât și de Berget în experiențele pentru determinarea coeficientului de conductibilitate pentru căldură. Cu modul acesta, Richards obține numere extrem de concordante.

Vom trece acum la expunerea rezultatelor acestor determinări.

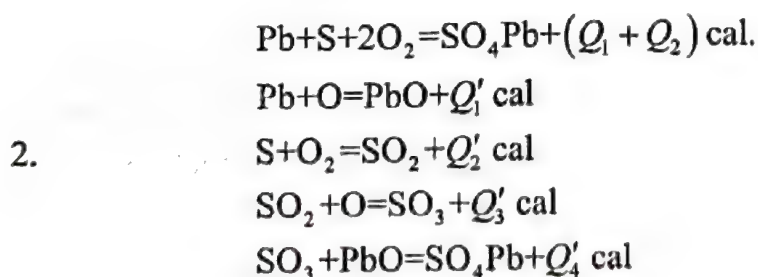
Rezultate

I. Legea constanței sumei căldurilor sau legea lui Hess (1840)

După legea I a termodinamiceii, variația energiei interne U , cînd un sistem trece dintr'o stare A în alta B, este independentă de drumul urmat și atîrnă numai de starea inițială și finală. De fapt, Hess a putut formula încă din 1840, adică înainte de formularea legii I de către J. R. Mayer (1842), legea următoare: "Căldura de formare a unei combinațiuni din elemente este aceeași, ori pe ce cale am uni noi elementele". Așa de exemplu, producerea SO_4Pb o putem face pe următoarele căi:



ceea ce dă în total pentru formarea SO_4Pb un număr de $(Q_1 + Q_2)$ cal.

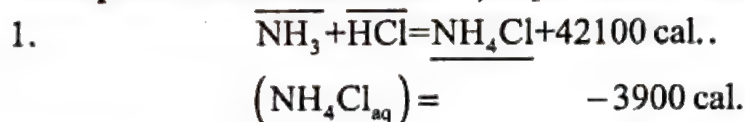


Se constată experimental că cele două sume sînt egale

$$Q_1 + Q_2 = Q'_1 + Q'_2 + Q'_3 + Q'_4$$

adică suma cantităților de căldură este constantă. De aici numele, "legea constanței sumelor de căldură".

Tot așa, pornind de la amoniac și acid clorhidric în stare de gaze, avem pentru formarea unei soluții apoase de NH_4Cl următoarele căi:



ceea ce dă

$$(\overline{\text{NH}_3} + \overline{\text{HCl}} + \text{aq}) = 38200 \text{ cal.}$$

$$(\text{NH}_3_{\text{aq}}) = 8400 \text{ cal.}$$

$$(\text{HCl}_{\text{aq}}) = 17300 \text{ cal.}$$

$$(\text{NH}_3_{\text{aq}} + \text{HCl}_{\text{aq}}) = 12300 \text{ cal.}$$

sau în total

$$(\overline{\text{NH}_3} + \overline{\text{HCl}} + \text{aq}) = 38000 \text{ cal.}$$

în deplin acord cu legea lui Hess, a constanței sumelor de căldură.

II. Se constată o strînsă legătură între căldura de reacție și proprietățile chimice ale elementelor. Se găsește așa, că elementele de la capetele liniilor orizontale din sistemul periodic se unesc cu dezvoltare de multă căldură; așa avem cazul metalelor alcaline ori alcalino-pămîntoase cu O, Cl, Br etc.

Dacă luăm în considerare seria clorurilor, sulfurilor ori a oxizilor metalelor, constatăm că ordinea elementelor este și aceea a căldurilor de reacție. Elemente ca Fe, Ni, Co, care prezintă asemănări din punct de vedere chimic, se arată și termochimic înrudite.

În coloanele verticale, căldura de reacție e cu atât mai mare, cu cît elementele sînt mai depărtate. Dacă elementele au valență variabilă, căldura e mai mare la combinațiile unde valența e mai ridicată. Așa la CuCl și CuCl_2 , CO și CO_2 , SO_2 și SO_3 , BaO și BaO_2 , ICl și ICl_3 .

Van't Hoff reușește să pună în evidență aceste legături dintre proprietățile chimice și căldurile de reacție, utilizând metoda grafică următoare. Se consideră combinațiile Na și Cl cu următoarele elemente: S, O, Cl, I, H și Na. Aceste din urmă elemente le așezăm în ordinea căldurei de reacție, iar ca ordonate luăm valorile acestor călduri. Se obțin așa curbele din fig. 11.

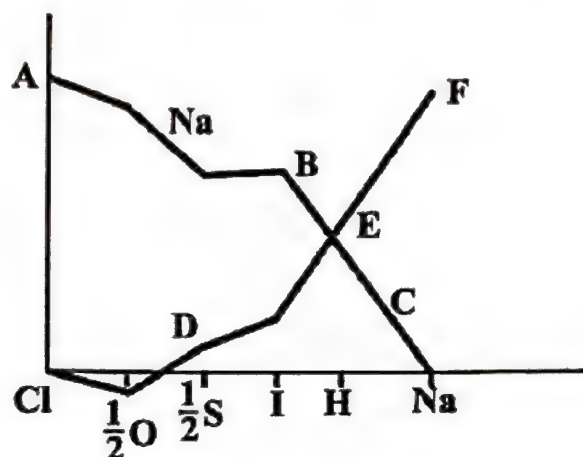


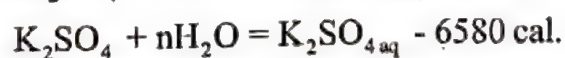
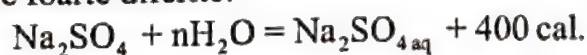
Fig. 11

Linia ABC se raportează la combinațiile Na cu elementele înșirate pe linia absciselor, iar linia DEF reprezintă combinațiile Cl cu aceleași elemente. Curba a doua e contrară celei dintîi, potrivit caracterului chimic al Cl, opus proprietăților Na.

III. Căldurile de dizolvare

Se constată că sărurile anhidre cari pot forma hidrați dezvoltă căldură cînd se dizolvă în apă, pe cînd cele hidratate se dizolvă cu absorbire de căldură. În același timp, constatăm că producerea de hidrați e un fenomen exotermic; din toate aceste constatări scoatem încheerea că la dizolvarea în apă a sărurilor anhidre trebuie să aibă loc o hidratare a lor.

Pe de altă parte, se observă că săruri analoge în multe privinți prezintă călduri de dizolvare foarte diferite:



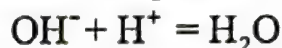
Formarea de LiBr se face cu +11350 cal., pe cînd NaBr_{aq} cu -190 cal.

IV. Călduri de neutralizare (Thomson, Berthelot)

Cînd neutralizăm soluții diluate de acizi și baze, căldura dezvoltată este aceeași, fie că neutralizăm mai mulți acizi cu o bază, fie că neutralizăm mai multe baze cu același acid. Se poate spune că avem a face cu o căldură de neutralizare independentă atît de anion, cît și de kation. Tabela următoare arată acest lucru. O cifră oarecare arată căldura de neutralizare a unei baze, indicată în coloana I, cu un acid, arătat în linie orizontală sus.

	HCl	HNO ₃	1/2H ₂ SO ₄	1/2H ₂ CO ₃
LiOH	13850	-	15645	-
NaOH	13700	13700	15690	10200
KOH	13700	13800	15645	10100
TiOH	13750	-	15650	-
1/2Ca(OH) ₂	14000	13900	15570	-
1/2Ba(OH) ₂	13850	13900	-	-

Pe baza teoriei disociației electrolitice, rezultatul acesta este explicabil, la baza neutralizării fiind același proces chimic, combinarea ionului de OH cu cel de H pentru a da apă,



La acizii clorhidric și azotic, unde în soluțiuni diluate avem o disociere aproape completă, constanța căldurii de neutralizare, +13700 cal. în mijlociu, este remarcabilă. La acidul sulfuric disocierea nu-i completă; în această stare, soluțiile acestui acid adăugate cu apă dezvoltă căldură; în neutralizare avem odată cu adăugarea soluției de apă la acid și o diluare a acidului, ceea ce ridică valoarea căldurii de neutralizare la circa +15700 cal. La acidul carbonic, disocierea e minimă; cînd la acest acid se face ionizarea, se vede că se absoarbe căldură, ceea ce scoboară căldura de neutralizare la circa +10100 cal.

Legea termoneutralității

Amestecînd soluții de săruri, Hess a găsit că această împrejurare nu dă nici un efect termic, dacă nu se produc precipitări. Această lege numită a termoneutralității este un fapt de observație și e în acord cu teoria disociației electrolitice; ionii cari se găseau în soluție înainte de amestec rămîn și după ce am făcut amestecul. Din această lege și din teoria disociației electrolitice, putem scoate o foarte importantă concluzie. În formulele cari vin, A este

anionul și K cationul; tot așa $A' = \text{anion}$ și $K' = \text{cation}$. Avem

$$(AK_{aq}) + (A'K'_{aq}) = (AK, A'K'_{aq}) + \text{zero cal.}$$

De asemenea,

$$(AK'_{aq}) + (A'K_{aq}) = (AK', A'K_{aq}) + \text{zero cal.}$$

Atunci diferența

$$(AK_{aq}) - (AK'_{aq}) = (A'K_{aq}) - (A'K'_{aq})$$

este o expresie constantă și independentă de anion, căci e aceeași oricare ar fi anionul A ori A'. De exemplu,

$$(H + Cl + aq) = (HCl_{aq}) + 39320 \text{ cal.}$$

$$(H + I + aq) = (HI_{aq}) + 13170 \text{ cal.}$$

Diferența de 26150 cal. caracterizază înlocuirea I prin Cl. De aceea,

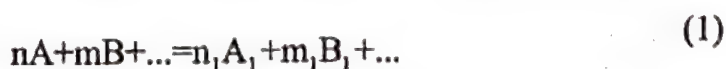
$$Cl + (HI_{aq}) = I + (HCl_{aq}) + 26150 \text{ cal.}$$

Tot așa,

$$Cl + (KI_{aq}) = I + (KCl_{aq}) + 26150 \text{ cal.}$$

Căldura de ardere

De mare interes e cunoașterea căldurii de formare a combinațiilor organice. Reacțiile cari dau loc la formarea unor asemenea combinații, știm, se fac foarte încet și, dacă ținem samă de condițiunile particulare în care ele se produc, o determinare directă în calorimetru a căldurilor de formare este imposibilă. De aceea recurgem la o metodă indirectă, determinarea căldurii lor de ardere, cu ajutorul căreia putem apoi calcula căldura de formare. Pentru a înțelege cum putem face acest calcul, considerăm reacțiunea chimică.



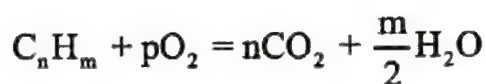
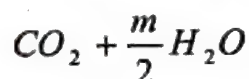
Admitem că trecerea substanțelor A, B, ... în A_1, B_1, \dots se face cu dezvoltare de căldură, $+Q_2$ cal. Pentru a calcula pe Q_2 , procedăm în felul

următor: disfacem mai întâi combinațiile A, B, ... în elemente: se absoarbe așa căldura Q , care este căldura de formare a combinațiilor A, B, ... din elemente; combinăm așa elementele acestea, că ni dau A_1, B_1, \dots ; se dezvoltă căldura Q_1 ; atunci, conform legii lui Hess, a constanței sumelor de căldură, avem evident

$$Q_2 = Q_1 - Q \quad (2)$$

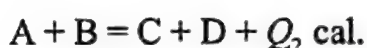
Relațiunea aceasta este generală: căldura de reacție Q_2 este diferența dintre căldura de formare Q_1 a corpurilor A_1, B_1, \dots (cari apar în reacție) și căldura de formare Q a corpurilor A, B, ... (cari dispar).

Să aplicăm acest rezultat la arderea unei hidrocarburi C_nH_m care prin ardere trece în n



Pentru acest caz, Q_2 (căldura de ardere) apare ca diferența căldurii de formare Q_1 a n CO_2 și $m/2$ H_2O , călduri cari se cunosc și Q = căldura de formare a hidrocarburei C_nH_m . Formula (2) permite deci să determinăm pe Q , deoarece cunoaștem pe Q_2 și Q_1 .

Tot cu ajutorul căldurilor de ardere, putem atunci determina căldura de reacție pentru o transformare chimică oarecare a unor substanțe



Arderea substanțelor A și B dă căldura Q_1 ; transformarea lui A + B în C + D dă Q_2 cal.; în sfârșit, arderea corpurilor C și D dă Q_3 cal. Aplicăm legea lui Hess; avem

$$Q_1 = Q_2 + Q_3$$

de unde determinăm pe Q_2 . Dacă în compușii organici avem și alte elemente, Cl, Br etc., va trebui să ținem samă și de acestea.

Aparatul care servește la determinarea căldurilor de ardere este bomba calorimetrică. Modelul clasic este acel construit în platină, după indicațiile lui Berthelot. Mahler a construit bombe, căutînd să reducă la minimum întrebuințarea platinei. Felul cum e construită bomba calorimetrică se vede în fig. 12. B este corpul bombei, de formă cilindrică.

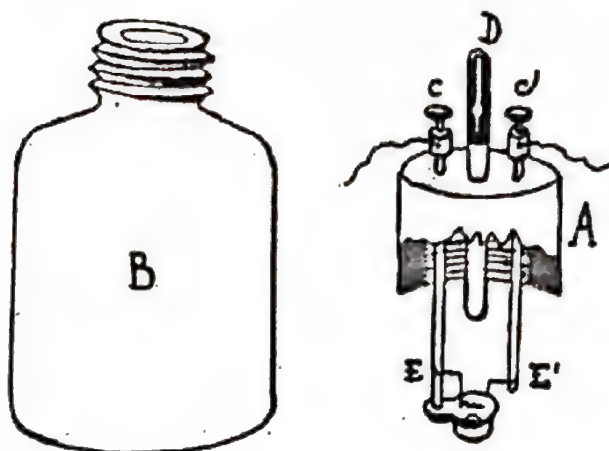


Fig. 12

La aceasta se poate înșuruba capacul A prin care trec: a. un tub D cu ventil, prin care poate trece O_2 în bombă, fără să poată eși îndărăt; b. două fire groase pentru condus curentul electric. Unul din ele, C, poartă o capsulă în care punem substanța ce urmează a fi arsă; un fir EE' se poate înroși printr'un curent electric. Operația este condusă astfel: substanța cîntărită este pusă în capsulă; se înșurubează capacul, se introduce oxigen sub presiunea trebuitoare, ca. 25 atm, dintr'un tub cu oxigen comprimat. Se închide aparatul, se introduce într'un calorimetru și printr'un curent electric aprindem substanța care arde așa în oxigen. Se măsoară cu ajutorul calorimetrului căldura de ardere. Pentru a afla valoarea în apă a calorimetrului, ardem întâi o substanță a cărei căldură de ardere e bine cunoscută. Așa arzînd 1 gr. de zaharoză se dezvoltă 3954 cal. iar cu 1 gr. de acid benzoic avem 6328 cal. (E. Fischer și Wrede). Ca termometre calorimetrice avem sau termometre Beckmann, sau unul cu rezistență. Se mai poate proceda dezvoltînd o cantitate de căldură egală cu cea provenită din ardere, prin trecerea unui curent electric prin fir. Din valoarea intensității curentului și a rezistenței firului se calculează apoi cantitatea de căldură, iar cu aceasta valoarea în apă a calorimetrului.

Rezultate

Determinările calorimetrice au dat la iveală un bogat material de fapte experimentale, cari au permis să se tragă numeroase alte consecințe. Thomsen și-a pus întrebarea dacă nu există relațiuni între aceste călduri de ardere și structura chimică. Pentru seria grasă, el arată că o formulă

$$106,17a + 52,53b + 15,465y + 43,922z + 0,58$$

redă foarte bine căldura de ardere a unei hidrocarburi,



care are y legături duble și z legături triple. Pentru dialil, $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$, avem

$$a = 6 \quad b = 5 \quad y = 2 \quad z = 0$$

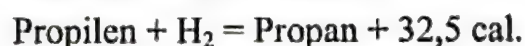
Căldura de ardere calculată este 931,2 cal., pe cînd experimental avem 932,8 cal.

Thomsen a încercat la început să aplice formula de mai sus și hidrocarburilor aromatice. Pentru vapori de benzol, admițînd că ar exista numai legături simple, am avea 795,19 cal.; prezența a trei legături duble ar ridica valoarea căldurii de ardere la 841,58. Pe cale experimentală, s'a găsit 787,5 număr apropiat de 795,19, ceea ce ar denota că în benzol nu sînt legături duble. Găsindu-se mai tîrziu că în determinări se făcuseră oarecari erori, cari dădeau o valoare prea mare căldurii calculate, Thomsen ține samă de acest fapt și, introducînd corecțiunile necesare, arată că valoarea 795,19 se scoboară, apropiindu-se și mai mult de 787,5. Pe baza acestora, Thomsen conchise că formula lui Kekule trebuie respinsă.

Lucrările lui Berthelot și Stohmann au adus la iveală un bogat material experimental, din care Thomsen scoase încheerea că „legăturile în benzol au altă valoare, din punct de vedere termochimic, decît în etilen”.

Interesante observații relative la căldura de formare a substanțelor organice și constituție datorim lui Stohmann¹. După dînsul, la producerea unei legături duble grase se dezvoltă mai puțină căldură decît la formarea a două legături simple.

Mai departe, adițiunea de H_2 , după Stohmann, la combinațiile nesaturate, prezintă o oarecare regularitate din punct de vedere termochimic. Așa la combinațiile grase avem

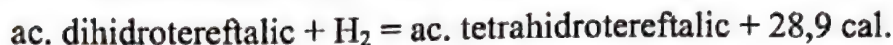


Adițiunea de H_2 la o legătură dublă grasă e un fenomen exotermic, caracterizat prin dezvoltarea a circa 32 cal. În seria aromatică avem

¹ Ferdinand Henrich, *Theorien der organischen Chemie*, pag. 30 (1921).



sau



Prima adițiune de H_2 se face, cum se vede, cu efect slab termic, ceea ce ar arăta că la această primă adiționare se învinge o rezistență, la disfacerea primelor valențe. Odată echilibrul rupt și rezistența învinsă, celelalte adițiuni de H_2 la combinațiile dihidro și tetrahidro dau câte 23-29 cal., număr apropiat de 32 cal. din seria grasă. Și aceste constatări sînt în acord cu teoria lui Thiele la benzol.

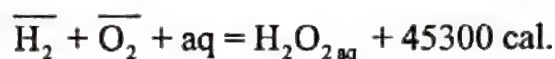
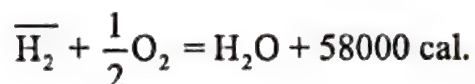
Principiul lucrării mecanice maxime

Am arătat mai înainte că între căldura de reacție și caracterul chimic al corpurilor există sigur legătură. Cu cît afinitatea chimică este mai mare, cu atît trebuie să se absoarbă mai multă energie la discompunere. Deoarece căldura absorbită la discompunere este egală și de sămn contrar căldurii de formare din elemente, vom putea spune că avem de-a face cu o căldură de formare cu atît mai mare, cu cît afinitatea chimică este mai mare. De aici putem ușor înțelege enunțul lui Thomsen (1851) și Berthelot (1861): căldura de formare e o măsură a afinității chimice.

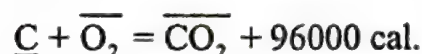
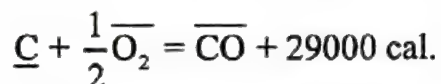
Ca urmare a celor enunțate, Berthelot adaugă: „dintre mai multe reacțiuni posibile fără intervenirea unei energii exterioare, aceea are loc, căreia îi corespunde căldura dezvoltată cea mai mare”. Acesta e principiul lucrării mecanice maxime. Enunțurile de mai sus stabilesc un paralelism între căldura de reacție și afinitatea chimică și, dacă repetăm principiul lucrului mecanic maxim, înlocuind cuvîntul de căldură prin acela de afinitate chimică, avem următorul rezultat: „dintre mai multe reacții posibile, aceea ia naștere, care corespunde afinității chimice celei mai mari”. Dar acesta e principiul lui Bergmann¹ relativ la formarea compușilor chimici. Cum vedem, principiul lui Berthelot e o revenire sub altă formă la ideile lui Bergmann; dacă afinitatea

¹ Vezi partea I, *Teoria cinetică*, pag. 20 și 23.

unui corp A pentru altul B este mai mare decît a lui A pentru C, va lua naștere corpul AB, cînd vom pune la un loc A cu B și C; mai departe trebuie să adăugăm că formarea compusului AB merge de la sine, pînă cînd ori tot A ori tot B este consumat, adică reacțiile între A și B sînt totale; aceasta caracterizează vederile lui Bergmann. Vom considera acum cîteva exemple numerice



Conform cu principiul lui Berthelot, din H_2 și O_2 trebuie să se formeze apa. Tot așa

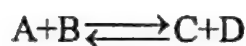


Arderea C va da loc la CO_2 . După acest principiu, căldura ar fi o măsură a afinității chimice.

Principiul lucrării mecanice maxime, așa cum a fost enunțat de Berthelot, este contrazis de unele fapte experimentale. Așa:

1. există reacții endotermice. Numărul lor e cu atît mai mare, cu cît lucrăm la temperaturi mai înalte.

2. Ca și ideile lui Bergmann relative la reacțiile totale, principiul acesta nu se împacă cu existența echilibrelor chimice. Aceste echilibre sînt de natură dinamică: în caz de echilibru există în același timp două reacții chimice egale și contrare și un echilibru poate fi atins pe două căi, ceea ce Van't Hoff exprimă prin simbolul



Dacă reacția



este exotermică, reacția contrară



este endotermică și totuși ambele pot avea loc în același timp, cu aceeași

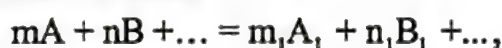
ușurință.

Cu aceste observații, se vede că principiul lui Berthelot e o regulă practică, care se aplică cu atît mai des, cu cît temperatura este mai joasă. De altminteri, asupra acestei chestiuni vom reveni. În vederile acestui principiu, observația lui Stohmann amintită mai înainte, că la producerea unei legături duble se dezvoltă mai puțină căldură decît la formarea a două legături simple între doi atomi de C, trebuie interpretată în sensul că afinitatea dintre 2 atomi de C cînd e legătură dublă este mai mică decît suma afinităților a două legături simple. Această concluzie este în acord cu teoria lui Thiele, după care cei doi atomi de C nu-și saturează complet valențele cînd formează o legătură dublă, ci mai rămîn nesatisfăcute resturi de afinitate sau valențe parțiale, pe cari Thiele le arată prin linii punctate, $\text{C}=\text{C}$.

Tot în vederile principiului lui Berthelot, forma mai puțin stabilă a combinațiilor izomere are o energie internă mai mare decît forma stabilă, căci la formarea acesteia din urmă se dezvoltă mai multă căldură. De aceea căldura de ardere a unei combinații mai labile este mai mare decît a formei stabile. Stohmann a găsit confirmat acest rezultat la polimetilene $(\text{CH}_2)_n$, cari sînt cu atît mai labile, cu cît direcția valențelor a fost mai tare deviată¹.

Căldura de reacție și temperatura

Într'o transformare chimică



avem pe de o parte sistemul de corpuri A, B, ... cari dispar (sistemul I) și pe de alta sistemul de corpuri rezultate A_1, B_1, \dots (sistemul II). Fie $\sum C_1$ suma căldurilor specifice ale corpurilor din sistemul I și $\sum C_2 =$ suma căldurilor specifice ale corpurilor rezultate A_1, B_1, \dots . Admitem că la temperatura T trecerea corpurilor A, B, ... în A_1, B_1, \dots se face cu absorbțiune de căldură, Q ; la $T+dT$, căldura absorbită este $Q+dQ$. Ca să ducem corpurile din starea I la temperatura T în II la temperatura $T+dT$ putem urma două căi:

a. facem reacția la T ; se absoarbe Q și apoi încălzim corpurile rezultate de la T la $T+dT$, pentru care operație e nevoie să mai dăm căldura $dT \sum C_2$. Variația

¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 374 (1921).

energiei interioare pe această cale este deci

$$U = Q + dT \sum C_2$$

b. Putem întâi încălzi corpurile A, B, ... cu dT ; dăm căldura $dT \sum C_1$; apoi facem reacția la $T+dT$; se absoarbe căldura $Q+dQ$ și avem

$$U = dT \sum C_1 + Q + dQ$$

Conform legii I, avem

$$Q + dT \sum C_2 = dT \sum C_1 + Q + dQ$$

ceea ce conduce la

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C_2 - \sum C_1 = \sum C$$

Variația căldurii de reacție cu temperatura, dQ/dT , apare deci ca suma algebrică a căldurilor specifice: se iau cu sămnel + (plus) căldurile corpurilor cari apar în urma reacției și cu - (minus) acelea ale celor cari dispar. În relația de mai sus

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C \quad (\text{Kirchhoff})$$

căldura Q e socotită termodinamic: e pozitivă când e căldură absorbită și negativă când e căldură dezvoltată. În termochimie știm că sămnele sînt contrare, căldura dezvoltată fiind pozitivă. Formula găsită e generală; formulele

$$\frac{dQ}{dT} = C - C_s \quad \text{de la topire și}$$

$$\frac{dQ}{dT} = C_p - C \quad \text{la evaporare}$$

sînt cazuri particulare ale celei de mai sus.

II

LEGEA A II-A A TERMODINAMICEI

Noțiuni pregătitoare

A. Temperatura și lucrul mecanic obținut cu ajutorul gazurilor perfecte

Într'un corp de pompă cu piston avem o moleculă-gr. de gaz perfect, care la temperatura T ocupă volumul V sub presiunea p . Avem

$$pV = RT \quad (1)$$

Lăsăm gazul să se dilate la temperatură constantă T , așa ca volumul să crească cu o cantitate mică ΔV ; lucrarea mecanică exterioară datorită acestei dilatări este $p\Delta V$; ca să execute această lucrare mecanică, gazul a absorbit de la rezervoriul de temperatură T în care am pus corpul de pompă, căldura

$$Q_2 = p\Delta V \quad (2)$$

Scriind această relațiune, am aplicat legea I. Dacă am pune corpul de pompă într'un rezervoriu de temperatură $T+dT$ și ne-am îngriji ca gazul să ia temperatura $T+dT$ menținându-și volumul constant V , atunci la $T+dT$ gazul are volumul V și presiunea $p+dp$, așa că

$$(p + dp)V = R(T + dT) \quad (3)$$

Să dilatăm gazul la $T+dT$ tot cu ΔV ; el absoarbe de la rezervoriu căldura

$$Q_1 = (p + dp)\Delta V \quad (4)$$

Din (2) și (4), cu ajutorul relațiilor (1) și (3), avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{p + dp}{p} = \frac{T + dT}{T}$$

Să notăm $T + dT = T_1$ și $T = T_2$; atunci

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

de unde

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (5)$$

Dilatînd gazul tot cu ΔV la cele două temperaturi T_1 și T_2 , căpătăm deci la temperatura $T_1 > T_2$ o lucrare mecanică $Q_1 > Q_2$ și plusul de lucru mecanic sau $Q_1 - Q_2$ e dat de relația (5).

B. Lucrul mecanic și temperatura: cazul unui ciclu al lui Carnot

Dacă ne raportăm la fig. 1, am văzut că utilizînd reprezentarea grafică a lui Clapeyron

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

reprezintă lucrul mecanic executat spre exterior cînd punctul figurativ descrie arcul MAM'; cu această ocazie, căldura absorbită este $Q_1 = A$ și lucrul mecanic este dat de aria cuprinsă între curba MAM' și dreptele MV₁, M'V₂ și V₁V₂. Cînd punctul figurativ merge pe ramura M'BM, se execută din exterior asupra sistemului lucrul mecanic

$$A_2 = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

egal cu aria cuprinsă între curba M'BM, M'V₂, MV₁ și V₁V₂. Acestei lucrări mecanice consumate de sistem îi corespunde căldura degajată $Q_2 = A_2$. Mișcarea pe curba MAM'BM corespunde unei transformări în ciclu închis. Cînd punctul figurativ merge în direcția MAM'BM, avem căldura absorbită $Q_1 - Q_2$, iar cînd merge în direcția MBM'AM, avem căldura $Q_1 - Q_2$ dezvoltată. Se mai vede că Q_1 e deosebit de Q_2 , căci și lucrările mecanice făcute pe MAM' (A_1) și MBM' (A_2) sînt deosebite. Deci căldura Q în genere atîrnă de drumul străbătut de punctul figurativ și dQ , în genere, nu-i diferențială exactă.

Printre diversele cicluri închise, de importanță deosebită e acel cunoscut sub numele de *ciclul lui Carnot*, compus din două linii izoterme AB și DC și două adiabatice AD și BC (fig. 13). Să ne închipuim că n mol. gr. de gaz perfect închis într'un corp de pompă prevăzut cu piston suferă transformări după un ciclu Carnot. Plecăm din punctul $A(p_1, V_1, T_1)$ și dilatăm gazul izoterm pînă ajungem în $B(p_2, V_2, T_1)$. Se absoarbe de la un rezervor de temperatură T_1 căldura Q_1 , dată de

$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

Entropia gazului perfect pentru o mol. gr, variază de la S_1 (în A) la S_2 (în B) și variația $S_2 - S_1$ o putem calcula din

$$\begin{aligned} S_1 &= C_v \log T_1 + R \log V_1 + C \\ S_2 &= C_v \log T_2 + R \log V_2 + C \end{aligned} \quad (2)$$

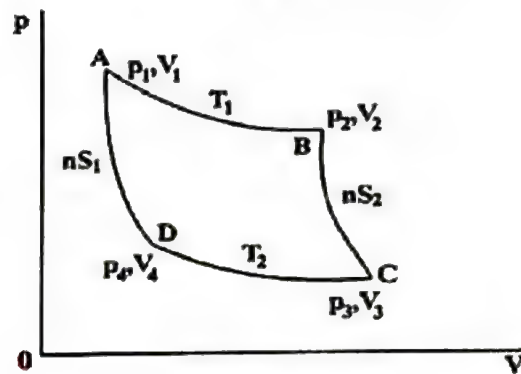


Fig. 13

În această dilatare izotermă a unei mol. gr. de gaz perfect, variația de entropie este

$$S_2 - S_1 = R \log \frac{V_2}{V_1} \quad (3)$$

pentru o moleculă gr. și

$$n(S_2 - S_1) = nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad (4)$$

pentru n mol. gr.

Dilatăm apoi gazul adiabetic, făcînd ca punctul figurativ să descrie linia BC. În transformările adiabatice, avem $dQ = 0$ și deci variația de entropie

$$\int dS = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

este și ea zero. Pe linia adiabetică BC se menține deci aceeași valoare a entropiei, anume, în cazul nostru S_2 pentru o moleculă-gr. și nS_2 pentru gazul întreg. Liniile adiabatice, fiind caracterizate prin valoarea neschimbată a entropiei, se mai numesc și linii izentropice. Așa pentru cele n mol. gr. pe linia BC entropia este neconținut nS_2 iar pe DA neconținut nS_1 .

De la C la D comprimăm gazul izoterm, după ce l-am pus în rezervoriul de temperatură T_2 ; această comprimare izotermă dă rezervoriului de temperatură T_2 căldura

$$Q_2 = nRT_2 \log \frac{V_3}{V_4} \quad (5)$$

și scoboară entropia gazului perfect cu

$$n(S_2 - S_1) = nR \log \frac{V_3}{V_4} \quad (6)$$

Relațiile (4) și (6) dau

$$\log \frac{V_2}{V_1} = \log \frac{V_3}{V_4}$$

sau

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (7)$$

pe cînd din (1) și (5) avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1 \log \frac{V_2}{V_1}}{T_2 \log \frac{V_3}{V_4}}$$

sau ținînd samă de (7)

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (8)$$

În sfârșit, comprimarea adiabatică de pe linia DA readuce gazul la starea A. Ciclul de transformări e închis. Trebuie să ținem samă că calcularea lucrului mecanic în toate aceste transformări s'a făcut așa ca să avem lucrarea mecanică maximă, adică între presiunea gazului și presiunea exterioară avem neconținut stări aproape de echilibru. În calculele făcute, condițiunile sînt deci acelea pe cari le-am numit de reversibilitate. În aceste condiții vedem că în dilatarea izotermă a gazului la temperatura T_1 s'a absorbit căldura Q_1 de la rezervoriul I de temperatură T_1 și s'a executat către exterior lucrarea mecanică Q_1 ; entropia gazului a crescut cu

$$n(S_2 - S_1)$$

În cazul comprimării izoterme de la C la D, s'a cedat rezervoriului II (de temperatură T_2) căldura Q_2 și s'a consumat lucrarea mecanică Q_2 . În același timp, entropia gazului a scăzut cu $n(S_2 - S_1)$. Scoatem de aici încheerile:

1. În ciclul lui Carnot la temperatura T_1 se execută către exterior mai multă lucrare mecanică Q_1 , decît Q_2 cît se consumă la T_2 ; plusul de lucru mecanic cîștigat către exterior într-o transformare în ciclu închis al lui Carnot este $Q_1 - Q_2$ și această cantitate o aflăm ținînd samă de (8); avem relația

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (9)$$

care dă valoarea $Q_1 - Q_2$.

2. Se mai vede că variația de entropie a gazului în aceste transformări în ciclu Carnot este nulă; pe linia AB, această variație este

$$n(S_2 - S_1) = \int \frac{dQ}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

și entropia crește, iar la T_2 , pe linia CD, entropia descrește cu cantitatea

$$n(S_2 - S_1) = \int \frac{dQ}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Relația (8) arată că aceste variații ale entropiei sînt, în valoare absolută, egale:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \quad (10)$$

În termodinamică s'a convenit să se considere ca pozitive căldurile absorbite de un sistem și negative cele cedate. Ținând samă de această convenție, $Q_1 > 0$, iar $Q_2 < 0$. Atunci (10) trebuie scris

$$\frac{Q_1}{T_1} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

și deci

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

arată variația nulă de entropie, pentru un gaz perfect care este supus unor transformări în ciclul închis al lui Carnot. După aceste noțiuni introductive, putem trece la dezvoltarea legii a doua a termodinamicii.

Legea a II-a a termodinamicii

În anul 1824, Carnot publică vestitele lui considerațiuni relative la mașinele cu vaporii¹. El observă că orice mașină termică lucrează cu două rezervoare ori izvoare de căldură: a. căldarea, în care se evaporază lichid la o temperatură ridicată T_1 și b. refrigeratorul (răcitorul), unde se cedează, prin condensarea vaporilor, căldură la temperatura mai scăzută T_2 . Carnot credea că în căldură avem o substanță indestructibilă, așa-numitul caloric. Pentru dînsul, cînd mașina termică funcționează, lichidul din căldare absoarbe căldura Q_1 la temperatura T_1 și o cedează (tot Q_1) la refrigerent, la T_2 . De atunci a rămas expresiunea că o cantitate de căldură cade de la temperatura T_1 la T_2 , căci, pentru a-și explica de ce mașinele termice dau lucru mecanic, Carnot le asemăna cu motoarele hidraulice. La acestea din urmă, într-adevăr, cînd o masă de lichid cade de la o înălțime I_1 la alta I_2 , se execută de gravitație lucrarea mecanică

$$A = Mg(I_1 - I_2)$$

Acesta e maximum de lucru mecanic ce-l putem obține de la o masă M de lichid și se vede că A este independent de natura lichidului. Dacă înălțimile I_1

¹ *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.*

și I_2 le măsurăm de la suprafața pământului, expresiunea

$$E = Mg I_1$$

reprezintă totalitatea energiei potențiale ce o are masa M la înălțimea I_1 . Cîțul

$$\frac{A}{E} = \frac{I_1 - I_2}{I_1} = \frac{\text{lucrul mecanic maxim}}{\text{energia totală}}$$

poate fi numit coeficient economic sau folosul ce-l avem de la motorul hidraulic. Pentru două motoare hidraulice, care lucrează între aceleași înălțimi I_1 și I_2 , se vede că raportul A/E este același, oricare ar fi lichidul care s'ar scurge.

După Carnot, la mașinele termice cade căldura Q_1 de la temperatura T_1 la T_2 și așa se obține lucrul mecanic A . Putem face să lucreze mașina termică și în direcția contrară: executînd lucrul mecanic A , căldura Q_1 absorbită la T_2 e ridicată la T_1 . Raportul A/Q_1 este coeficientul economic al mașinei termice. Prin analogie cu motoarele hidraulice, coeficientul economic al tuturor mașinelor cu vapori cari ar lucra între aceleași limite de temperatură ar trebui să fie același. Cu alte cuvinte, raportul A/Q_1 trebuie să fie independent de substanța care lucrează în mașina cu vapori și atîrnă numai de limitele de temperatură. În urma acestei analogii, Carnot crede că este îndreptățit să scrie:

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

așa încît coeficientul economic poate fi calculat pe două căi: ori cu raportul A/Q_1 , ori cu $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Pentru a verifica aceste concluzii, Carnot calculează coeficientul economic al mașinelor termice cari ar lucra între 0° și 1° cu aer ori vapori de apă; apoi o mașină cu apă și alta cu alcool între $78,7^\circ$ și $77,7^\circ$. Constată că concluzia lui e verificată și că într-adevăr coeficientul economic era același pentru mașinele care lucrau între aceleași temperaturi și independent de substanța din mașina termică; aceasta, natural, în limitele erorilor experimentale. Acest rezultat nu-l mulțumește pe deplin și caută să fixeze concluzia lui și pe cale de raționament.

Carnot consideră două mașini termice, lucrînd între aceleași limite de temperatură, cu coeficienții economici

$$\frac{A}{Q_1} \text{ pentru mașina I și } \frac{A'}{Q'_1} \text{ pentru mașina II}$$

Nu se poate să fie deosebire, zice Carnot, între A/Q_1 și A'/Q'_1 , de exemplu nu putem avea

$$\frac{A'}{Q'_1} > \frac{A}{Q_1}$$

Să admitem că această inegalitate ar exista: modificăm una din mașini ca $Q'_1 = Q_1$ și atunci avem $A' > A$. Considerăm sistemul lor: mașina II să ia căldura $Q'_1 = Q_1$ la T_1 , dînd lucrul mecanic A' și să cedeze căldura aceasta la rezervoriul T_2 ; mașina I s'o facem să lucreze în direcție contrară: ia căldura Q_1 la T_2 , și consumînd lucrarea mecanică A , o cedează rezervoriului T_1 ; în definitiv, sistemul celor 2 mașini ar permite să căpătăm lucrarea mecanică $A' - A$ gratuit, ceea ce după Carnot e imposibil, deoarece nu poate exista un *perpetuum mobile* de prima specie. Tot așa nu putem avea

$$\frac{A'}{Q'_1} < \frac{A}{Q_1}$$

Rămîne atunci

$$\frac{A'}{Q'_1} = \frac{A}{Q_1}$$

Rezultatul la care se ajunge se enunță astfel: toate mașinile termice cari lucrează între aceleași temperaturi au același coeficient economic. Acest enunț alcătuiește principiul lui Carnot sau legea a II-a a termodinamicii.

Deși Carnot admitea că un *perpetuum mobile*, pe care noi l-am numit de prima specie, nu poate exista, el n'a urmărit această admisiune în toate consecințele ei și deci n'a cunoscut legea I: pentru dînsul căldura e caloric indestructibil.

Ideile lui Carnot fură dezvoltate de Clapeyron, care a găsit în 1834, cu ajutorul lor, formula relativă la calcularea căldurii de evaporare¹. Într-adevăr, evaporînd un lichid la temperatura $T + dT$, obținem lucrul mecanic

$$(p + dp)(V - v) = A + dA$$

¹ Müller-Pouillet, pag. 706 (1907).

pe cînd la T avem numai

$$p(V - v) = A$$

Comprimarea vaporilor la T consumă deci lucrul mecanic A ; în aceste expresiuni, V = volumul unui gr. de vaporii saturați, iar v = vol. unui gr. de lichid. Cu o mașină de vaporii, alcătuită deci dintr'un corp de pompă cu piston și care la $T + dT$ ar absorbi căldura L prin evaporare și ar ceda la T căldură prin condensare, am obține lucrul mecanic exterior

$$dA = dp(V - v)$$

iar coeficientul economic ar fi

$$\frac{dA}{L} = \frac{dp(V - v)}{L} = \frac{dT}{T}$$

ceea ce arată că

$$L = T \frac{dp}{dT}(V - v)$$

În această expresie, care permite calcularea lui L , putem raporta cantitățile L , V și v fie la 1 gr., fie la o mol. gr.

Formula aceasta, cunoscută sub numele de formula lui Clapeyron-Clausius, este complet verificată de experiență. De exemplu la apă la 100° , pentru 1 gr. avem

$$V = 1,674 \text{ litr.}; \quad v = 0,001 \text{ litr.}; \quad \frac{dp}{dT} = 0,0357 \text{ atm}$$

Atunci

$$L = 373 \cdot 1,673 \cdot 0,0357 = 22,29 \text{ litr/atm}$$

Am văzut că 1 litr/atm. corespunde la 24,2 cal. Atunci $L = 22,29 \cdot 24,2 \text{ cal.} = 539,2 \text{ cal.}$, pe cînd direct s'a măsurat $L = 538,7 \text{ cal.}$ În aplicarea formulei se vede că trebuie să înmulțim valoarea expresiunii

$$T \frac{dp}{dT}(V - v)$$

cu un factor K , care depinde de unitățile în care exprimăm dp/dT și $V - v$. În calculul de mai sus, am avut $K = 24,2$. Formula pentru căldura de evaporare dată de Clapeyron era într-adevăr

$$L = KT \frac{dp}{dT} (V - v)$$

Însămnătatea factorului K fu pusă în lumină numai mai târziu de Clausius, după ce s'a descoperit legea I. De aceea, formula de mai sus este cunoscută sub numele de formula lui Clausius-Clapeyron. Pentru temperatura critică, $V = v$ și deci $L = 0$.

Principiul lui Carnot și legea I

Am văzut că ideile lui J. R. Mayer (1842) fură dezvoltate de Helmholtz (1847) și alcătuiră legea I a termodinamicii. După aceste idei, căldura nu mai este nedestructibilă, ea poate proveni din lucru mecanic, cum se stabilise de către Joule și Hirn prin ingenioasele lor experiențe. Căldura de asemenea se poate transforma în lucru mecanic, ceea ce se întâmplă în mașinele termice. Atunci, tot raționamentul de analogie al lui Carnot cade și deci ar trebui să cadă și toate consecințele deduse din el, consecințe ce fuseseră totuși verificate pe cale experimentală. Prin 1851, Sir W. Thomson (devenit mai târziu Lord Kelvin) reia în studiu chestiunea. În primul loc el caută să verifice, prin calcul, dacă într-adevăr toate mașinele termice cari lucrează între aceleași temperaturi au și același coeficient economic, calculat fie prin formula $\frac{A}{Q}$, fie

prin $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$.

Își închipue mașini cu vapori de apă, alcool, eter, esență de terebentină și găsește concluzia lui Carnot relativă la coeficienții economici dreaptă, deși raționamentul de analogie a mașinilor termice cu motoarele hidraulice nu mai putea fi primit. În urma acestora, principiul al II-lea se menține, dar se zice că este o expresiune a faptelor, că are o bază experimentală și nu teoretică. În același timp Sir W. Thomson scoate și o altă încheiere; din relația

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

se vede că pentru $T_1 = T_2$ avem $A = 0$. O mașină termică ale cărei puncte ar fi toate la aceeași temperatură $T_1 = T_2$, care ar lucra cu alte cuvinte cu un singur izvor de căldură, nu poate să ne dea lucrare mecanică exterioară, căci $A = 0$.

Într-adevăr, ne-am putea închipui că ar fi posibil să se construiască o mașină care ar extrage căldură de la mediul înconjurător și ar transforma-o în lucru mecanic, după legea I; ar fi de ajuns să punem mașina aceasta în apa de mare, de exemplu, pentru ca ea să ne dea lucru mecanic, din căldura ce ar lua-o de la apa mării. O asemenea mașină ne-ar da cantități enorme de lucru mecanic, căci și căldura din apa de mare este enormă; mașina n'ar contrazice legea I. O asemenea mașină a fost numită de Ostwald un *perpetuum mobile* de specia a II-a¹. Dacă principiul lui Carnot sau legea a II-a a termodinamicii este adevărat, atunci un *perpetuum mobile* de specia a doua este, după Lord Kelvin, imposibil.

În acest stadiu se găsea chestiunea, cînd Clausius a reluat studiul ei din punct de vedere teoretic, ținînd samă de legea I. Punctul culminant al ideilor lui Carnot este, cum am văzut, cuprins în enunțarea că „toate mașinile termice, care funcționează între aceleași temperaturi, au același coeficient economic”. Această afirmație a fost verificată pe cale de calcul de către Sir W. Thomson. Clausius o admite ca exactă și ține acum samă și de legea I. După dînsul, în mașinile termice se transformă căldură în lucru mecanic. O asemenea mașină absoarbe de la rezervoriul de temperatură T_1 căldura Q_1 și cedează rezervoriului de temperatură T_2 căldura Q_2 ; diferența $Q_1 - Q_2$ se transformă în lucru mecanic. Coeficientul economic este atunci

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Îl putem afla, calculîndu-l la o mașină termică cu gaz perfect. Valoarea așa aflată va fi aceeași pentru toate mașinile termice, ori cu ce substanțe ar lucra ele, numai să lucreze între T_1 și T_2 . Dacă gazul perfect urmează însă un ciclu Carnot și dacă transformările se fac în condiții de echilibru și reversibilitate, am văzut că

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

și deci această formulă concretizază principiul lui Carnot și-i alcătuiește expresiunea analitică. Se vede așa din nou că coeficientul economic poate fi calculat sau din A/Q_1 (unde $A = Q_1 - Q_2$) sau din $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$, așa cum afirmase

¹ Sackur, cartea citată, pag. 104 (1912).

și Carnot. Din expunerea de mai sus, se vede că putem ajunge la expresiunea analitică a lui Carnot:

1. dacă plecăm de la legea I a termodinamicii și
2. dacă putem găsi mijlocul să dovedim că coeficienții economici ai tuturor mașinilor, cari lucrează între aceleași limite de temperatură, sînt egali.

Raționamentul lui Carnot, dat mai înainte, cade, căci el, bazat pe caloricul indestructibil, admitea că, dacă cantitatea de căldură absorbită de mașină la o temperatură T_1 este Q , cea cedată la altă temperatură, T_2 , este tot Q , așa că n'ar mai rămîne căldură care să se transforme în lucru mecanic, conform legii I. Au trebuit să se caute alte metode de demonstrare. Le vom expune în cele ce urmează, sub numele de

1. postulatul lui Clausius
2. metoda lui Sir W. Thomson și
3. metoda rezultată din considerarea proceselor reversibile și nereversibile.

Metoda I: Postulatul lui Clausius

Atît Carnot, cît și Clausius admit că o mașină termică poate să se miște uneori într-o direcție, alteori în direcție contrară. Așa o mașină cu gaz perfect

1. poate urma ciclul lui Carnot așa că, dilatîndu-se gazul la T_1 , se absoarbe căldura Q_1 și prin comprimare la $T_2 < T_1$, să dea căldura Q_2 la T_2 ; plusul de lucru mecanic obținut la T_1 față de acel consumat la T_2 este $Q_1 - Q_2$; cînd transformările se urmează în această direcție se cîștigă lucru mecanic exterior, cu absorbirea căldurii Q_1 la T_1 și cedare de Q_2 la T_2 .

2. Mașina ar putea urma și drumul invers; dilatarea la T_2 ar absorbi Q_2 ; comprimarea la T_1 ar da căldura Q_1 rezervoriului de temperatură T_1 ; acum plusul de lucru mecanic este executat din afară de mașină și avem lucrare mecanică consumată.

Pe cînd în procesul (1) se transportă căldură de la locul cu temperatură mai înaltă la cel cu temperatură joasă și se cîștigă lucrare mecanică, în procesul (2), din contra, se transportă căldură de la temperatură mai joasă la rezervoriul cu temperatură înaltă, dar cu consumare de lucrare mecanică. Ținînd samă de faptele de observație, cari arată că în mod natural căldura se propagă de la sine de la locuri cu temperatură înaltă spre locuri cu temperatură mai joasă, Clausius admite ca un adevăr fundamental propoziția care urmează și care constituie așa numitul *postulat al lui Clausius*: căldura nu

poate fi transportată de la un loc cu temperatură joasă la un loc cu temperatură înaltă fără consumare de lucrare mecanică exterioară.

Admițînd acest postulat, Clausius arată că se poate demonstra egalitatea coeficienților economici la toate mașinile cari lucrează între aceleași temperaturi. Considerăm într-adevăr două mașini, care lucrează cu izvoarele de căldură de temperaturi T_1 și T_2 . Mașina I absoarbe Q_1 la T_1 și dă Q_2 la T_2 ; coeficientul ei economic este A/Q_1 . Mașina II absoarbe Q'_1 la T_1 și cedează căldura Q'_2 la T_2 . Coeficientul ei economic este A'/Q'_1 . Admitem că coeficienții economici nu sînt egali și că am avea, de exemplu,

$$\frac{A'}{Q'_1} > \frac{A}{Q_1}$$

Modificăm mașinile așa ca $A = A'$. Atunci

$$\frac{1}{Q'_1} > \frac{1}{Q_1}$$

ceea ce arată că $Q'_1 < Q_1$ sau că $Q'_1 - Q_1 < 0$. Atunci, deoarece $A = A'$ și ținînd seamă că

$$A' = Q'_1 - Q'_2 \text{ iar } A = Q_1 - Q_2$$

avem

$$Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2$$

sau

$$Q'_2 - Q_2 = Q'_1 - Q_1 < 0$$

Mașina II lucrează așa ca să absoarbă Q'_1 de la rezervoriul de temperatură T_1 și să cedeze Q'_2 la T_2 ; mașina I din contra, absoarbe Q_2 la T_2 și cedează Q_1 la T_1 . Se vede că ambele mașini alcătuiesc un sistem care ia căldura $Q_2 - Q'_2$ de la T_2 și o trece la rezervorul T_1 fără consumare de lucrare mecanică exterioară. Cu ambele mașini am reuși deci să ducem căldura de la temperatură mai joasă la temperatură mai înaltă, fără consumare de lucrare mecanică exterioară. Dar acesta e în contradicție cu postulatul lui Clausius. Rămîne atunci numai concluzia

$$\frac{A'}{Q'_1} = \frac{A}{Q_1}$$

adică egalitatea coeficienților economici la mașinile care lucrează între T_1 și T_2 .

Metoda a II-a

Sir W. Thomson admite (1851) că-i imposibil să construim ceea ce Ostwald a numit, mai târziu, un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Am arătat mai înainte că sub acest nume se înțelege o mașină care ar lucra cu un singur izvor de căldură. O asemenea mașină ar putea extrage căldură din apa de mare, ori de la oricare alt izvor și ar transforma-o în lucru mecanic conform cu legea I. Până acum nu a putut nimeni să construiască o asemenea mașină; generalizând acest rezultat și ridicându-l la valoarea unui postulat, întocmai cum s'a făcut pentru *perpetuum mobile* de prima specie, vom enunța că „un *perpetuum mobile* de specia a II-a e imposibil”.

Noi vom adăuga la rîndurile de mai sus și următoarele considerente: o ghiulea lovind un părete de oțal se oprește pe loc; energia ei actuală se transformă în căldură și cantitatea Q a acesteia poate fi așa de mare, încît ghiuleaua se înfierbîntă pînă se înroșește. Am putea să ne închipuim că ghiuleaua, pierzînd căldura Q , ar căpăta din nou energia actuală și s'ar pune de la sine în mișcare. În genere, ne-am putea închipui o mașină care să transforme căldură de-a ei și de-a mediului înconjurător în forță vie și mașina să se pue de la sine în mișcare. Dar la aceasta se opune principiul inerției. Prin urmare, o urmare a acestui principiu al inerției este și aceea că nu este posibil un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Stabilind acest rezultat, să vedem consecințele lui. Să considerăm două mașini termice care funcționează între T_1 și T_2 , cu coeficienții economici

$$\frac{A}{Q_1} \text{ și } \frac{A'}{Q'_1}$$

Zic că nu putem avea, de exemplu,

$$\frac{A}{Q_1} < \frac{A'}{Q'_1} \quad (1)$$

Să admitem că această neegalitate ar exista. Modificăm una din mașini așa ca $Q'_1 = Q_1$. Neegalitatea (1) trece în

$$A < A' \quad (2)$$

Conducem o mașină așa ca să absoarbă la T_2 căldura Q_2 și cu consumare de lucru mecanic să dea Q_1 la T_1 ; a doua o facem să lucreze absorbînd $Q'_1 = Q_1$ la

T_1 și cedînd Q'_2 la T_2 . Deoarece $A' = Q_1 - Q_2$ iar $A' = Q'_1 - Q'_2$, avem

$$A' - A = Q'_1 - Q'_2 - (Q_1 - Q_2) = Q_2 - Q'_2$$

Ținînd samă de (2), avem $A' - A > 0$ și deci $Q_2 - Q'_2 > 0$. Cele două mașini ar alcătui atunci o mașină care ar lua căldura $Q_2 - Q'_2$ de la rezervoriul al doilea și ar transforma-o în lucru mecanic; mașina unică ar lucra deci cu un singur izvor de căldură și ar alcătui un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Neegalitatea de la care am plecat nu poate rămîne și în mod necesar avem deci

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{A'}{Q'_1}$$

adică egalitatea coeficienților economici.

Metoda a III-a. Procese reversibile și nereversibile

Încă din primele pagini, cînd am studiat dilatarea izotermă a unui gaz într'un corp de pompă cu piston (fig. 2), am arătat în ce condițiuni dilatarea acestui gaz e reversibilă: pistonul trebuie să se miște fără să se frece și presiunea p a gazului trebuie să întrecă presiunea exterioară π cu o cantitate dp infinit de mică; atunci p și π sînt aproape de echilibru și pistonul se ridică. Cînd π întrece pe p cu dp , atunci mișcarea pistonului este contrară și avem în aceste cazuri condiții de reversibilitate, de întoarcere a direcției mișcării. În dilatarea izotermă se absoarbe căldură de la mediul înconjurător, în comprimare se cedează căldura absorbită prin dilatare. Putem generaliza această noțiune.

Un proces e nereversibil, cînd nu găsim nici un mijloc ca să aducem toate corpurile care au participat la el la starea lor de la început. Prin toate corpurile, înțelegem și pe acelea cari sînt direct supuse schimbării, cît și pe acelea cari alcătuiesc mediul înconjurător. Dacă ni folosim de reprezentarea grafică a lui Clapeyron, putem schimba un corp H așa ca punctul figurativ să descrie curba în direcția MAM'BM (fig. 1); ciclul e închis, corpul H își reia starea de la început. Dar în aceste transformări, H a putut veni în contact cu corpuri A, B, C,... pe cari le-a putut schimba, luînd de la unele căldură și cedînd la altele. Cînd putem duce pe H așa ca punctul figurativ să se miște în direcție contrară celei dintîi, MBM'AB și cînd în acest caz toate corpurile A, B, C,... s'au reluat stările de la început, atunci în ciclu închis și H își reia starea

de la început când punctul figurativ ajunge în M. Am găsit așa mijlocul de a readuce toate corpurile la starea lor inițială și procesele la care supunem pe H sînt reversibile. Avem într-adevăr două procese: unul MAM'BM, direct, și altul invers, MBM'AM. La procesele nereversibile așa ceva nu-i cu putință, ci starea finală se deosebește totdeauna prin ceva de cea de la început, natural, ținînd samă de toate corpurile cari au participat la schimbare¹.

Exemple de procese reversibile

1. Corpurile sau sistemele de corpuri în echilibru și pe cari le putem mișca într'o direcție sau alta, fără ca ele să se frece. Așa am avea corpurile sprijinite pe axe și în echilibru, toate procesele izoterme și adiabaticice la gazurile perfecte, când între π și p (fig. 2) avem egalitate. Tot așa, cazul când ar trece căldura de la un corp cu o temperatură la altul cu temperatură egală.
2. Procesele complet periodice. Cazul pendulului simplu sau ideal (mișcări fără frecare).
3. Schimbări de stare când mișcările se fac fără frecare. Evaporarea succesivă și condensarea înceată a vaporilor, într'un corp de pompă cu piston, admițînd că pistonul se mișcă fără frecare. Dizolvarea unui corp într'o soluție saturată, după ce am mărit volumul prin adăugarea unei cantități foarte mici de dizolvant, sau separarea corpului din soluția saturată. Procesele reversibile, cum vedem, alcătuiesc procese ideale, pe care în natură nu le întîlnim niciodată.

Exemple de procese nereversibile

Avem trei procese de acestea tipice:

1. Producerea de căldură prin frecare

Căldura produsă n'o putem niciodată întrebuița toată ca să readucem corpurile la starea de la început. În experiențele lui Joule de exemplu, greutatea care cade învîrtește axa și dezvoltă căldură în calorimetru. Procesul acesta de transformare a lucrului mecanic în căldură ar fi reversibil, dacă am avea o mașină care, absorbînd căldura produsă în calorimetru, ar transforma-o în lucru mecanic și ar rîdica greutatea la nivelul de la început. O asemenea mașină ar lucra cu un singur izvor de căldură; ea ar fi mașina lui Thomson, pe

¹ Müller-Pouillet, vol. III, pag. 670-671 (1907).

care Ostwald a numit-o *perpetuum mobile* de specia a II-a. Dar am arătat la metoda a II-a că o asemenea mașină e o imposibilitate; concluzia am scos-o ca o urmare a principiului inerției (întîiul principiu fundamental al mecanicii). Atunci transformarea lucrului mecanic în căldură e un proces nereversibil.

2. Dilatarea unui gaz în vid

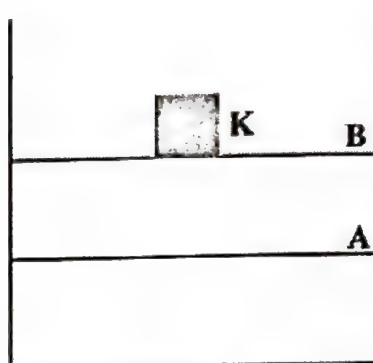


Fig. 14

Ca să readucem gazul la volumul primitiv, ar trebui să dăm în jos pistonul B, cu o greutate K pusă pe acest piston, comprimînd gazul. Această comprimare ar da căldura Q , pe care cu un *perpetuum mobile* de specia a II-a ar urma să o transformăm din nou în lucru mecanic, ridicînd greutatea K din nou la B. Deoarece acest *perpetuum mobile* de specia a II-a nu există, și procesul dilatării gazului în vid este nereversibil.

3. Trecerea de căldură de la un loc A cu temperatura mai înaltă la altul B cu temperatura mai joasă

Acesta este, de asemenea, un fenomen nereversibil. Ca să fie reversibil, ar trebui iarăși să existe un *perpetuum mobile* de felul al doilea, care luînd căldura Q venită la B să o transforme total în lucru mecanic; acesta ar putea consta în aceea că s'ar freca două piese așezate la locul A; frecarea ar da naștere la căldura Q , care ar fi așa redată locului A. Dar fiindcă un asemenea *perpetuum mobile* de specia a II-a nu există, și procesul trecerii căldurii de la A (temperatura T_1) la B (temperatura $T_2 < T_1$) este nereversibil. Dar asta înseamnă că, deși în mod natural căldura Q trece de la A (T_1) la B ($T_2 < T_1$), trecerea inversă de la B la A este imposibilă și așa vedem că postulatul lui Clausius este exact.

În rezumat, vedem că nereversibilitatea celor 3 fenomene tipice este strâns legată de neexistența unui *perpetuum mobile* de specia a II-a; afirmarea că cele 3 procese tipice considerate sînt nereversibile înseamnă același lucru ca și afirmarea că nu-i posibil să se construiască un *perpetuum mobile* de specia a II-a. Deoarece al treilea proces nereversibil tipic conduce la postulatul lui Clausius, vedem așa că cele 3 metode, cari demonstrează egalitatea coeficienților economici la mașinile cari lucrează între aceleași temperaturi, sînt strîns legate între dînsese, fiind în același timp ori toate adevărate, ori toate false. Detaliile date de metoda a II-a, în special intervenția principiului inerției materiei, le arată pe toate trei ca adevărate. Trebuie să observăm că un fenomen natural oarecare e totdeauna însoțit de unul din cele 3 procese tipice nereversibile. Putem atunci afirma că toate procesele naturale sînt nereversibile. Această afirmație înseamnă însă în același timp că nu există *perpetuum mobile* de specia a II-a și că postulatul lui Clausius este exact.

Cele 3 metode conduc la relațiunea fundamentală a lui Carnot, anume că avem ca valoare a coeficientului economic al unei mașini termice

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Dezvoltările de mai sus ni îndreptățesc să afirmăm că legea a II-a a termodinamicii se poate enunța în următoarele moduri:

- a. *Enunțul lui Carnot*: coeficienții economici ai tuturor mașinilor termice cari lucrează între aceleași temperaturi sînt egali.
- b. *Postulatul lui Clausius*.
- c. *Imposibilitatea unui perpetuum mobile de specia a II-a (Thomson)*.
- d. *Toate fenomenele naturale sînt nereversibile (Boltzmann, Planck)*.

Oricare din afirmările de la literele a, b, c și d alcătuiesc cîte un enunț pentru legea a II-a.

Legea a II-a a termodinamicii și teoria cinetică

Am văzut că, din primele momente cînd s'a constatat că lucrul mecanic se transformă în căldură, s'au ivit păreri cu privire la natura căldurii: după Rumford, căldura e o formă a mișcării (1798), iar Séguin în 1839 afirmă că

între căldură și mișcare este „identité de nature”.¹

Vom dezvolta acum ideile lui Boltzmann cu privire la legătura care există între structura corpusculară a materiei (atomi, molecule) și legea a II-a a termodinamicii. Considerăm o ghiulea, care se mișcă spre un părete de oțal, avînd forța vie $mv^2/2$: Boltzmann a numit mișcarea aceasta a ghiulelei mișcare ordonată; lovind păretele, ghiuleaua se oprește brusc; forța vie nu se pierde, căci apare acum o cantitate echivalentă de căldură; căldura însă, după teoria cinetică, însemnă un plus de forță vie moleculară; mișcarea ordonată s'a transformat, după Boltzmann, total, în mișcarea dezordonată moleculară care alcătuiește căldura. În exemplul acesta, avem un proces de transformare de lucru mecanic în forță vie ordonată și apoi în căldură. Procesul acesta ar fi reversibil cînd toată căldura rezultată, de la sine s'ar transforma în mișcare ordonată și ghiuleaua, răcindu-se, s'ar pune de la sine în mișcare spre locul de unde a venit. Legea inerției se opune însă la așa ceva; de aceea procesul de transformare a lucrului mecanic în căldură este ireversibil. Boltzmann însă, pentru explicarea ireversibilității, nu face apel la legea de inerție, ci precizează cauza ireversibilității în modul următor: în mișcarea dezordonată moleculară, cîte molecule se mișcă spre dreapta, tot atîtea se mișcă și spre stînga; o mișcare ordonată ar fi posibilă numai atunci cînd moleculele, egalîndu-și reperiunile, s'ar mișca toate pe o singură direcție la un moment dat. Deoarece în mișcarea dezordonată reperiunea unei molecule este independentă de a alteia, ar urma ca în diferitele mișcări ce le fac moleculele, la un moment dat, să aibă loc întîmplător o potrivă a direcțiilor moleculelor așa ca corpul întreg să se miște de la sine pe direcția comună; numai așa s'ar putea ca mișcarea dezordonată să se prefacă în ordonată și ghiuleaua să se miște de la sine, fără intervenția unei cauze exterioare. Pentru a arăta că o asemenea potrivire întîmplătoare a direcțiilor de mișcare a moleculelor e imposibilă, Boltzmann dă exemplul următor: considerăm o cutie cu bile de lotto numerotate; bilele sînt în număr mare și ni le închipuim așezate în cutie într'un fel anumit, de exemplu în ordinea crescătoare a numerilor, cu numerile în sus și alcătuind în cutie mai multe pături de bile. Răsturnînd bilele în altă cutie, vom avea alt aranjament. Fiecare răsturnare nouă va da un aranjament.

¹ Grimsehl, *Lehrbuch der Physik*, I, pag. 421-422 (1921).

Probabilitatea ca să obținem aranjamentul de la început e foarte mică și e cu atât mai mică, cu cât numărul bilelor e mai mare. Boltzmann a calculat că ar trebui câteva trilioane de ani, ca prin răsturnare să se poată ajunge odată la aranjamentul de la început¹. Dar numărul moleculelor unui corp de dimensiunile aceloră cu cari operăm noi e foarte mare; îndreptarea lor așa ca mișcările să se poată face toate la un moment dat în aceeași direcție este foarte puțin probabilă și deci practic este imposibilă și transformarea mișcării dezordonate moleculare în mișcare ordonată. Transformarea lucrului mecanic în căldură este deci un proces nereversibil, din cauza structurii moleculare a corpurilor și tot din cauza aceasta corpurile se supun legii inerției. Cu alte cuvinte, putem spune că existența legii a II-a a termodinamicii este o dovadă că materia e compusă din atomi și molecule, este o dovadă a teoriei discontinuității materiei (Boltzmann). Putem adăuga că legea inerției dovedește același lucru. Ca consecință imediată avem imposibilitatea unui *perpetuum mobile* de specia a II-a. La aceste considerații adăugăm și pe acelea ale lui Maxwell.

Pentru noi, oamenii, cari avem de-a face cu corpuri de dimensiuni mari, comparabile cu ale noastre, nereversibilitatea fenomenelor naturale este ceva stabilit. Maxwell consideră însă niște ființe de dimensiuni moleculare, așa-numiții demoni. Asemenea ființe ar cuprinde cu simțurile lor distanțe mici; pentru dînșii, materia ar fi discontinuă; ei ar vedea moleculele și atomii mișcându-se și în definitiv ar percepe cu simțurile proprietățile acestei lumi de molecule și atomi, pe cari oamenii numai cu multă trudă le-au putut deduce, mulțămită teoriei cinetice. Dar acești demoni ar mai face și următoarele observații:

1. Urmărind o moleculă în mișcarea ei, un demon ar vedea că o asemenea moleculă executînd lucru mecanic în contra diferitelor forțe între care și gravitația, s'ar mișca pînă ce toată forța ei vie s'ar consuma, reducîndu-se la zero. Demonul, căruia îi presupunem cunoașterea teoriei cinetice, ar trage concluzia că toată căldura moleculei s'a transformat în lucru mecanic; invers, o putere de atracție, lucrînd asupra moleculei în repaos, i-ar comunica, în urma executării de lucru mecanic, o cantitate de forță vie: lucrul mecanic efectuat s'ar transforma în căldură și acest proces ar fi pentru demon un

¹ Müller-Pouillet, pag. 756; Grimschl, pag. 538.

proces reversibil.

2. Dacă demonul ar urmări în mersul lor două molecule, într'un volum mic abcd, el le-ar vedea cînd în jumătatea I a volumului, cînd în II și cele mai de multe ori pe una în I și alta în II (fig. 15).

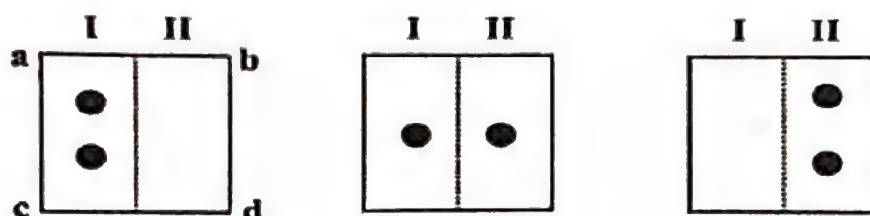


Fig. 15

Pentru dînsul, dilatarea unui gaz în vid ar fi, de asemenea, un proces reversibil.

3. În sfîrșit, demonii ar vedea unele molecule mișcîndu-se mai răpede, altele mai încet, în conformitate cu reprezentarea lui Maxwell, relativă la distribuirea repeciunilor; mișcările s'ar face în toate direcțiile. Să presupunem că demonii, înarmați fiecare cu cîte un căpăcel, ar opri în drumul lor moleculele cari vin cu repeciune mică și ar lăsa să treacă numai acele cu repeciuni mari; după trecere de cîtva timp, s'ar aduna într'o porțiune de spațiu molecule cu forță vie mai mare, iar în altă porțiune molecule de forță vie mai mică; înainte de intrarea în joc a demonilor, în ambele porțiuni ale gazului domnea aceeași temperatură; ca rezultat al acestor acțiuni, avem în porțiunea I căldură mai multă, cu temperatură mai ridicată decît într-a doua. Dacă fiecare demon ar fi mișcat căpăcelul numai perpendicular pe direcția puterilor, lucrările mecanice executate de dînșii în aceste mișcări ar fi fost nule și ei ar ajunge la concluzia că se poate duce căldura de la loc cu temperatura joasă la loc cu temperatura înaltă fără consumare de lucrare mecanică¹.

Cele 3 fenomene tipice studiate sînt nereversibile, din cauză că lucrurile cu cari operăm noi sînt alcătuite dintr'un număr mare de atomi și molecule. Considerentele lui Boltzmann formează așa trecerea de la atomism la termodinamică.

¹ Leduc, *Thermodynamique*, pag. 176 (1924).

Metodele obicinuite pentru aplicarea legii a II-a**1. Cazul proceselor izoterme și reversibile în ciclu închis**

Pentru acest caz, $T_1 = T_2$. Formula

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

dă $A = 0$. Se aplică legea a II-a scriind că în transformări izoterme și reversibile în ciclu închis lucrarea mecanică este zero. Ca o variantă, putem proceda și astfel: conducem izoterm și reversibil un corp de la o stare la alta pe două căi; lucrarea mecanică executată este independentă de drum; cele două căi alcătuiesc un ciclu închis și pentru tot ciclul $A_1 + A_2 = 0$, sau $A_1 = -A_2$. Dar pentru calea a doua, schimbînd direcția, ca să mergem tot de la starea I la II, avem ca valoare a lucrului mecanic tocmai pe $-A_2$. Atunci scriem simplu că lucrările mecanice pe cele două drumuri sînt egale și făcînd acest lucru am aplicat legea a II-a.

2. Cînd avem procese cari constau în transport de căldură de la T_1 la T_2 , lucrarea mecanică exterioară maximă A ce o putem obține este dată de relația lui Carnot

$$\frac{A}{Q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

așa că

$$A = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Dacă $T_1 = T_2 + dT = T$, avem

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

adică din căldura absorbită la temperatura mai înaltă T , numai fracția

$$\frac{T_1 - T_2}{T} \text{ sau } \frac{dT}{T}$$

poate fi transformată *in maximo* în lucru mecanic exterior.

Despre modul de raționare al lui Nernst se poate vedea¹. Aceste metode vor fi mai bine pricepute, cînd vom face cîteva aplicațiuni.

Aplicațiuni ale legii a II-a a termodinamice

Topirea

La punctul de topire T , avem corpul solid în echilibru cu cel lichid, căci dacă nu dăm și nici nu luăm căldură, cantitățile de corp solid și lichid rămîn neschimbate.

Metoda I

Corpul solid are tensiunea de vapor p' și cel lichid p ; admitem că p' e diferit de p , de exemplu $p' > p$. Vom supune corpul unui ciclu închis de transformări izoterme și reversibile și vom scrie că suma algebrică a lucrărilor mecanice maxime este zero. Plecăm de la o moleculă gr. de corp solid și o sublimăm; obținem lucrul mecanic $p'(V' - v')$, V' fiind volumul molar al vaporilor și v' al corpului solid; deoarece v' e mic față de V' , avem

$$p'(V' - v') = p'V' = RT$$

Dilatarea izotermă a vaporilor de la tensiunea p' la p dă încă lucrul mecanic

$$RT \log \frac{p'}{p}$$

În sfîrșit, punem vaporii în contact cu lichidul de tensiune p și prin apăsarea unui piston o condensăm la presiunea constantă p ; executăm lucrul mecanic $-p(V - v)$, care se reduce la $-pV = -RT$, deoarece v e mic față de V .

Solidificăm apoi corpul lichid; lucrarea mecanică e neglijabilă. Vom scrie

$$RT + RT \log \frac{p'}{p} - RT = 0$$

ceea ce revine la $\log \frac{p'}{p} = 0$ sau $p' = p$. La punctul de topire, tensiunile de

vapori ale corpului solid și lichid sînt egale și de aceea avem echilibru între corpul solid și lichid la această temperatură.

¹ *Theoretische Chemie*, pag. 19 (1921).

Metoda a II-a

Experimental se constată că, sub presiunea π , un corp are punctul de topire T , iar la $\pi + d\pi$, punctul de topire este $T + dT$. Volumul specific al lichidului fie u' , al solidului u . Când topim un gr. la temperatura T , are loc variația de volum $u' - u$ și se execută contra presiunii π lucrul mecanic $\pi(u' - u)$; dacă îl topim la $T + dT$, lucrarea mecanică este $(\pi + d\pi)(u' - u)$.

Plusul de lucru mecanic este deci

$$d\pi(u' - u) = dA$$

Aplicăm legea a II-a

$$\frac{dA}{Q} = \frac{dT}{T}$$

Aici Q este căldura de topire. Se vede ușor că

$$Q = T \frac{d\pi}{dT} (u' - u) \quad (1)$$

Q fiind căldură absorbită, e pozitivă pentru termodinamică. Dacă $u' > u$, atunci trebuie ca și $\frac{d\pi}{dT} > 0$, adică odată cu creșterea presiunii crește și temperatura de topire la substanțele cari se contractă prin topire ($u' > u$). Dacă din contra $u' < u$, cum e cazul la apă, avem

$$\frac{d\pi}{dT} < 0$$

sau $dT < 0$, pentru $d\pi > 0$; odată cu creșterea lui π , punctul de topire scade. Formula (1) este formula lui James Thomson și Clausius¹. Putem ușor calcula cu ajutorul formulei (1) variația lui $\frac{d\pi}{dT}$ la apă; avem $Q = 79,3$ cal sau $Q = \frac{79,3}{24,2}$ litr/atm. Apoi $T = 273$, $u = 0,001091$ litr iar $u' = 0,001$ litr. Atunci

¹ Müller-Pouillet, pag. 722.

$$-\frac{79,3}{24,2} = 273 \frac{d\pi}{dT} 0,000091$$

ceea ce dă pentru $d\pi = 1 \text{ atm}$

$$dT = -\frac{24,2}{79,3} 273 \cdot 0,000091 = -0,0076^\circ$$

Pentru 100 atm. avem $\Delta T = -0,76^\circ$, pe cînd Sir W. Thomson în 1851 a constatat o scoborîre de $0,75^\circ$ (pentru 100 atm.) a punctului de topire al apei.

În 1857, Bunsen dovedi că albul de la balenă și parafina se topesc la temperaturi mai înalte cînd ridicăm presiunea, în deplin acord cu teoria, iar Battelli și Demerliac găsiră că teoria se verifică la compuși organici. În special Visser a studiat acidul acetic¹.

Tammann a studiat experimental un mare număr de substanțe, întrebuițînd presiuni pînă la 5000 atm. La benzol, el a urmărit punctele de topire pînă la circa 3000 atm; a constatat prin determinări calorimetrice independența căldurii de topire L de presiune, în intervalul 1 - 1200 atm. Experiența îi dădea direct $\Delta\pi$ și ΔT : determina așa valorile $u' - u$ la fiecare temperatură și la presiuni cunoscute. Tabela dă π în kgr. pe cm^2 , $u' - u$ în cmc pentru 1 gr.

t °C	$\pi = \text{kgr. pe cm}^2$	$u' - u$	$L = \text{căldura de topire}$
5,43	1	0,1307	29,2
10,12	161	0,1272	30,0
42,06	1455	0,0919	30,6
55,02	2040	0,0770	29,0
60	2620	0,0738	30,6
77	3250	0,0693	31,8

La o presiune anumită, ne putem aștepta să avem $u' - u = 0$, adică un nou punct critic, pentru sistemul solid-lichid. În acest caz, la apă la o presiune mare am putea avea $u' - u > 0$ ca și la multe corpuri și atunci punctul de

¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 79 (1921).

topire ar crește cu presiunea. Aceste prevederi par că sînt confirmate de experiență. După Tammann¹, care a operat pînă la presiuni de 3500 kgr. pe cmp., am avea 3 feluri de gheață: cea cunoscută de noi e gheața I; Tammann a arătat că la presiuni mari ar mai fi II și III. Studiul fu reluat în 1912 de Bridgman², care a mers pînă la 20500 kgr. pe cmp. Rezultă din aceste studii că ar fi 5 varietăți de gheață; unele din ele prin presiune se topesc la temperaturi mai înalte, cum e cazul cu gheața III (2115 kgr. și -22°), V (3530 kgr. și -17°) și VI (6380 kgr. și $+0,16^{\circ}$); tot așa II la 2170 kgr. și $-34,7^{\circ}$. Același lucru ar putea fi observat la fontă. Atunci în interiorul Pămîntului, sîmburele alcătuit din carburi ar putea să fie în stare solidă, cu toată temperatura ridicată care domnește acolo, căci presiunea e enormă.

Evaporare

Am arătat formula lui Clapeyron-Clausius chiar la început, după ce am dezvoltat ideile lui Carnot. Departe de punctul critic, v e mic față de V în formula

$$L = T \frac{dp}{dT} (V - v)$$

care poate fi transformată în alta, cînd vaporilor le putem aplica ecuația gazurilor perfecte; pentru molecula gr. avem

$$pV = RT$$

și

$$L = RT^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = RT^2 \frac{d \log p}{dT}$$

Această formulă permite să urmărim variația tensiunii de vapori p în limitele restrînse de temperatură în care L ar putea fi considerat constant.

¹ Annalen der Physik (4), pag. 1424 (1900).

² Citat în C. Mc Lewis, *Traité de Chimie Physique*, tome II, pag. 239 (1921).

Sublimare

O formulă

$$L = T \frac{dp}{dT} (V - v)$$

se aplică fără rezerve căldurii de sublimare și deducerea teoretică este aceeași ca și la căldura de evaporare.

Lichide comprimate

Un lichid de volum molecular V sub presiunea exterioară π are tensiunea de vapori p la temperatura T . Se întreabă care e tensiunea de vapori sub presiunea $\pi + \Delta\pi$? Plusul de presiune $\Delta\pi$ îl putem obține închipuindu-ne că comprimăm peste lichid la presiunea $\Delta\pi$ un gaz insolubil în lichid și care n'are acțiune asupra vaporilor.

Ca să rezolvăm problema ce ne-am pus-o, vom supune lichidul unei serii de transformări izoterme și reversibile în ciclu închis. Sub influența presiunii $\Delta\pi$, volumul lichidului scade cu ΔV ; se consumă așa lucrarea mecanică $-\Delta\pi\Delta V$; în volumul ΔV de lichid încap Δx molecule gr. Să notăm cu p' tensiunea de vapori a lichidului sub presiunea $\pi + \Delta\pi$. Prin distilare izotermă, ducem cele Δx mol. gr. din lichid de tensiune p' în lichid de tensiune p ; se obține lucrul mecanic

$$\Delta x RT \log \frac{p'}{p}$$

În urma acestei operații lichidul ș'a reluat starea de la început. Scriem că suma lucrărilor mecanice executate în acest ciclu închis de transformări izoterme și reversibile e zero. Avem

$$-\Delta\pi\Delta V + \Delta x RT \log \frac{p'}{p} = 0 \quad (1)$$

Dacă o mol. gr. ocupă volumul v , cele Δx mol. gr. ocupă volumul $\Delta V = \Delta x v$. Atunci (1) trece în

$$\Delta x RT \log \frac{p'}{p} = \Delta\pi \Delta x v$$

ceea ce duce la relația definitivă

$$RT \log \frac{p'}{p} = v \Delta \pi \quad (2)$$

Membrul al doilea al acestei relații e totdeauna pozitiv; atunci avem totdeauna $p' > p$, tensiunea de vapori crește când comprimăm lichidul.

Putem da relației (2) altă formă. Când p' e foarte aproape de p , scriem

$$\log \frac{p'}{p} = \log \left(1 + \frac{p'}{p} - 1 \right) = \log \left(1 + \frac{p' - p}{p} \right)$$

Dezvoltînd logaritmul în serie și oprindu-ne la primul termen, căci $\frac{p' - p}{p}$ e

foarte mic față de 1, avem

$$\log \frac{p'}{p} = \frac{p' - p}{p}$$

și (2) devine

$$RT \frac{p' - p}{p} = v \Delta \pi \quad (3)$$

Scriem $p' - p = dp$; atunci (3) devine

$$RT \frac{dp}{p} = v \Delta \pi \quad (4)$$

Dacă vaporii se supun legilor gazurilor perfecte, avem

$$pV = RT$$

și din (4)

$$V dp = v \Delta \pi$$

sau

$$\frac{dp}{\Delta \pi} = \frac{v}{V} = \frac{\sigma}{\rho} \quad (5)$$

unde σ = densitatea ortobarică a vaporilor, iar ρ = densitatea lichidului.

Relația

$$\frac{dp}{\Delta\pi} = \frac{\sigma}{\rho} \quad (6)$$

fu obținută întâi de Gibbs. Fenomenul creșterii tensiunii de vaporii cu presiunea fu numită de Ostwald presare (*Pressung*)¹.

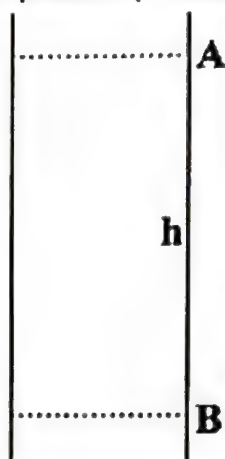


Fig. 16

Fenomenul presării trebuie să aibă loc și într-o coloană verticală de lichid. Problema fu pusă sub această formă de Poynting. La nivelul A, tensiunea de vaporii a lichidului este p ; fie $h = AB$ înălțimea coloanei, ρ = densitatea lichidului și g = accelerația pămîntească. În B avem tensiunea de vaporii p' . Să ne închipuim tubul cu lichid înconjurat de o atmosferă a vaporilor de lichid; să ne mai închipuim pereții tubului făcuți dintr-o substanță prin care vaporii să treacă, dar lichidul nu; să mai admitem că s'a stabilit un echilibru între lichid și vaporii. Atunci la nivelul lui A trebuie să domnească pretutindeni presiunea p a vaporilor; căci dacă într'un punct ar fi neconținut o tensiune p_1 diferită de p , echilibrul ar fi stricat, ar avea loc o neîntreruptă distilare izotermă de la locul cu presiune mai mare p_1 , la cel cu presiune mai mică p , distilare care ar da neconținut lucrarea mecanică

¹ Vezi de asemenea partea I, *Teoria cinetică*, pag. 168 (1921).

$$RT \log \frac{p_1}{p} \quad (7)$$

pentru o moleculă gr. și ar posibil să avem deci un *perpetuum mobile* de prima specie. Conchidem deci că în toate punctele planului orizontal A avem aceeași presiune de vapori p . Ceea ce am spus despre planul A se repetă la oricare plan orizontal; atunci tensiunile de vapori în coloana de lichid sînt aceleași ca în coloana de vapori și pot fi deci redată de formula lui Laplace¹

$$\frac{p'}{p} = \exp\left(\frac{Mgh}{RT}\right)$$

care prin logaritmare trece în

$$RT \log \frac{p'}{p} = Mgh \quad (8)$$

Vom utiliza formula aceasta pentru a determina valoarea presiunii care comprimă lichidul din planul B. Dacă M este pondul molecular, atunci V = vol. molecular este dat de

$$V = \frac{M}{\rho}$$

și formula (8) trece în

$$RT \log \frac{p'}{p} = Vgh\rho \quad (9)$$

Comparînd formula (2) a lichidelor comprimate cu (9), vedem că $\Delta\pi = gh\rho$, adică presiunea hidrostatică a coloanei de lichid este aceea care comprimă lichidul. S'ar părea că acest lucru era evident și că n-ar mai fi fost nevoie de o demonstrație ca cea de mai sus. Totuși, Ramsay și Shields² calculează presiunea hidrostatică $\Delta\pi$ cu formula

$$\Delta\pi = gh(\rho - \sigma)$$

¹ Vezi *Teoria cinetică* (P. Bogdan), pag. 100.

² *Zeitschrift für physikalische Chemie* 12, pag. 433 (1883).

unde σ = densitatea ortobarică a vaporilor; se vede că acest mod de a calcula e în contradicție cu termodinamica¹.

Termodinamica și capilaritatea

La suprafața plană a unui lichid domnește tensiunea de vapor p . Dacă considerăm o sferă de lichid de rază r și dacă constanta capilară a lichidului este γ , știm că membrana superficială exercitează asupra lichidului din interior presiunea pe cmp. $2\gamma/r$. Lichidul din sferă se găsește astfel comprimat de această presiune

$$\Delta\pi = \frac{2\gamma}{r}$$

Tensiunea de vapor a lichidului sferic va fi deci p' , dată de formula

$$RT \log \frac{p'}{p} = V \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

Un lichid sub formă de picătură are tensiunea de vapor a mai mare decât a lichidului plan. Se mai vede că, dacă avem două picături de raze deosebite, picătura cu rază mai mică are tensiunea de vapor a mai mare decât o picătură cu rază mare. Când avem în apropiere picături de raze diferite, acelea cu raza mai mică vor distila de la sine, trecând în picăturile cu rază mare. Se observă acest fenomen când avem pe o sticlă mai multe picături; așa în baloane de sticlă, la distilări. Toate picăturile cari se găsesc în jurul uneia de rază mai mare dispar, trecând prin distilare în acea cu raza mare².

Sir W. Thomson a arătat cum se poate ajunge la formula (1) pe o cale ceva deosebită. Volumul picăturii lichide fiind

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

masa ei este

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \delta$$

¹ P. Bogdan, Zeitschrift für physikalische Chemie 82, pag. 93 (1913); Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, Tome IX (1915).

² Vezi și Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 345 (1907).

unde δ = densitatea lichidului. Dacă γ e constanta capilară, presiunea exercitată de membrana superficială către interior este $2\gamma/r$. Lichidul sferic are tensiunea p' , cel plan p . Distilăm izoterm dm grame de lichid; M fiind pondul molecular, în dm grame avem dm/M mol. gr. Distilarea izotermă dă lucrul mecanic

$$\frac{dm}{M} RT \log \frac{p'}{p}$$

Dar odată cu această distilare, forțele capilare execută lucrul mecanic γdS , dS fiind variația suprafeței. Din

$$S = 4\pi r^2$$

avem

$$dS = 8\pi r dr$$

Observăm că variația de masă dm este

$$dm = 4\pi r^2 \delta dr$$

Cînd ducem dm grame în picătură, creștem suprafața cu dS și executăm lucrul mecanic $-\gamma dS$; prin distilare izotermă, readucem lucrurile la starea inițială.

Procese fiind izoterme și reversibile, în ciclu închis avem

$$-\gamma dS + \frac{dm}{M} RT \log \frac{p'}{p} = 0$$

ceea ce conduce la

$$8\gamma\pi r dr = \frac{4\pi r^2 dr \delta}{M} RT \log \frac{p'}{p}$$

și în definitiv la

$$RT \log \frac{p'}{p} = V \frac{2\gamma}{r}$$

unde $V = \frac{M}{\delta}$.

Cazul lichidelor în tuburi capilare

Ni închipuim că tubul e pus sub un clopot de sticlă și că sub clopot avem numai vapori de lichid în echilibru cu lichidul. În cazul când lichidul nu udă pereții, cum e cazul mercurului, coloana de lichid stă la nivelul b în tubul larg, la a în tubul capilar (fig. 17).

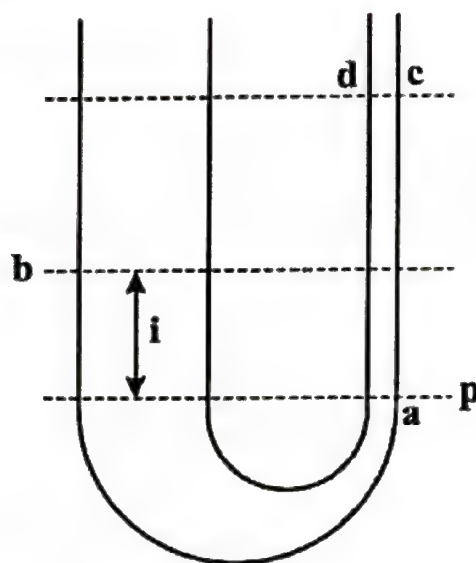


Fig. 17

Am arătat mai înainte că în planul orizontal a domnește pretutindeni aceeași tensiune de vapori, pe care o notăm cu p' ; în b avem pretutindeni p . În ramura largă expresiunea

$$\frac{2\gamma}{r} = 0$$

căci $r = \infty$; în ramura capilară, presiunea $2\gamma/r$ a împins lichidul în jos, comprimându-l, așa că tensiunea de vapori p' are valoarea dată de

$$V \frac{2\gamma}{r} = RT \log \frac{p'}{p}$$

În ramura largă, la nivelul a, comprimarea care dă tensiunea p' se datorește coloanei de lichid, de presiune hidrostatică $i\gamma\delta$; atunci

$$V i \gamma \delta = RT \log \frac{p'}{p}$$

Aceste două relații dau

$$ig\delta = \frac{2\gamma}{r}$$

ceea ce de altfel era evident, căci lichidul în ambele ramuri e în echilibru. Se vede că

$$\gamma = \frac{ig\delta r}{2}$$

Aplicînd formulele de mai sus, am ținut samă de fenomenul descris într'un capitol anterior relativ la comprimarea în coloane de lichid.

Cînd lichidul udă părății tubului, el se ridică în tubul capilar la nivelul c; la acest nivel domnește pretutindeni tensiunea p_1 pe cînd în b avem p . Lichidul ridicat în ac e dilatat de presiunea $2\gamma/r$, a cărei direcție e de jos în sus. Vom scrie

$$V \frac{2\gamma}{r} = RT \log \frac{p}{p_1}$$

Deoarece $\frac{p-p_1}{p_1}$ e mic față de 1, dezvoltarea $\log \frac{p}{p_1}$ conduce la

$$V \frac{2\gamma}{r} = RT \frac{p-p_1}{p_1} \quad (1)$$

Dacă σ e densitatea ortobarică a vaporilor, $V = \frac{M}{\sigma}$ e volumul molecular al lor; aplicînd formula gazurilor perfecte, avem

$$Vp_1 = RT = p_1 \frac{M}{\sigma}$$

Pe de altă parte,

$$p - p_1 = ig\sigma$$

Atunci, deoarece dacă ρ = densitatea lichidului, avem

$$V = \frac{M}{\rho}$$

observăm că (1) trece în

$$\frac{M}{\rho} \frac{2\gamma}{r} = RTig\sigma \frac{M}{RT\sigma}$$

sau

$$\gamma = \frac{igr\rho}{2} \quad (2)$$

adică fie departe, fie aproape de punctul critic, trebuie să calculăm constanta capilară cu ajutorul formulei (2) și nu cum calculează Ramsay și Shields, cu formula

$$\gamma = \frac{igr(\rho - \sigma)}{2}$$

Rezultatul acesta se vede și mai răpede dacă plecăm de la formula lui Gibbs

$$\frac{dp}{\Delta\pi} = \frac{\sigma}{\rho}$$

Aici

$$dp = p_1 - p = -ig\sigma$$

iar $\Delta\pi = -\frac{2\gamma}{r}$ este presiunea care dilată lichidul. Avem

$$\frac{-ig\sigma}{-\frac{2\gamma}{r}} = \frac{\sigma}{\rho}$$

ceea ce dă

$$\gamma = \frac{igr\rho}{2}$$

Am arătat cu altă ocazie avantajul acestui mod¹ de a calcula γ . Formula relativă la energia superficială $\gamma V^{\frac{2}{3}}$ (Eötvös) devine în acest caz lineară, pînă

¹ Zeitschrift für Physikalische Chemie 52, pag. 93; Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, Tome X, pag. 41 și 53 (1916).

la temperatura critică T_K .

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = K(T_K - T)$$

pe cînd Ramsay și Shields cu modul lor de calcul al lui γ întrebuintază formula¹

$$\gamma V^{\frac{2}{3}} = K(T_K - T - 6)$$

Temperaturi absolute

De obicei definim variația de temperatură printr-o variație de volum (termometrele obicinuie cu mercur etc.) sau o variație de presiune (termometrul cu aer Joly). În 1848, Sir W. Thomson a arătat că s'ar putea utiliza legea a II-a pentru definiția temperaturilor. Să admitem că omenirea n'ar cunoaște termometrele. Simțurile ne spun însă că un corp e mai cald decît altul. Făcînd să lucreze o mașină termică alcătuită dintr'o substanță oarecare între cele două corpuri, mașina ne-ar da lucru mecanic, absorbînd căldura Q_1 de la corpul mai cald și cedînd Q_2 la corpul răce. Putem exprima Q_1 și Q_2 fără să avem nevoie de termometre, prin cantitățile de ghiață ce le topim cu aceste călduri și am constata că, cu cît un izvor de căldură e mai cald, cu atît căldura cedată de dînsul mașinei termice e mai mare. Introducînd acum noțiunea și numirea de temperatură, vom zice, prin definiție, că temperatura unui rezervoriu e cu atît mai înaltă, cu cît acest rezervoriu cedează mai multă căldură mașinii termice. Mai mult decît atît, vom defini temperaturile Θ_1 și Θ_2 ale celor două izvoare de căldură prin relațiunea

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{Q_1}{Q_2} \quad (1)$$

În acest caz, într-adevăr, avem

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1} \quad (2)$$

¹ Zeitschrift für physikalische Chemie 12 (1883), pag. 433. Vezi și H. Vigneron, *Précis de Chimie Physique*, pag. 46 (1924).

Coeficientul economic e același pentru toate mașinile cari funcționează între Θ_1 și Θ_2 . Scriind relațiunea (1) însemnă deci că definim temperaturile cu ajutorul legii a doua a termodinamicii, iar experimental repetăm procedeul de definiție (experimentală) a potențialelor a două corpuri prin cantitățile de electricitate pe care ele le trimet unui electroscope. Egalitatea temperaturilor a două izvoare de căldură ar fi indicată de o mașină termică, care lucrând între acele temperaturi ar da lucrarea mecanică zero. Temperaturile Θ așa definite se numesc termodinamice. Putem ușor să stabilim o relațiune între temperaturile Θ și temperaturile absolute T stabilite cu ajutorul gazurilor perfecte. Am văzut într-adevăr că avem

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3)$$

Din (1) și (3) avem

$$\frac{\Theta_1}{\Theta_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (4)$$

Forma funcțiunii cari leagă Θ_1 de Θ_2 este cum vedem din (1) și (4) aceea a unui raport, așa cum ne sînt cunoscute și intervalele muzicale. Din (4) se vede că este de ajuns să fixăm o valoare pentru un Θ , pentru ca toată scala temperaturilor Θ să fie și ea fixată. Să notăm pentru ghiața care se topește sub presiunea atmosferică $\Theta_2 = 273$; deoarece și T_2 este tot 273, avem din (4)

$$\frac{\Theta_1}{273} = \frac{T_1}{273}$$

adică $\Theta_1 = T_1$ și scala temperaturilor termodinamice Θ se reduce la aceea a temperaturilor absolute T . De aceea se notează temperaturile T în felul acesta: $T^\circ K$, litera K fiind inițiala cuvîntului Kelvin (Sir W. Thomson deveni mai târziu Lord Kelvin).

Mai putem defini însă niște temperaturi termodinamice Θ și în alt chip: două diferențe de temperatură Θ sînt egale cînd coeficienții economici ai mașinelor termice sînt și ei egali. Plecăm de la

$$\frac{dQ}{Q} = d\Theta \quad (5)$$

sau

$$\log \frac{Q_1}{Q_2} = \Theta_1 - \Theta_2$$

Cînd $\Theta_1 - \Theta_2 = 1^\circ$, avem $\frac{Q_1}{Q_2} = e$ și

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{1}{e} = 0,632$$

Fiecare mașină termică care ar lucra între două izvoare a căror diferență de temperatură Θ este 1° ar da efectul 0,632. Dezvoltînd legea a II-a, am văzut că

$$\frac{dQ}{Q} = \frac{dT}{T} \quad (6)$$

Relațiile (5) și (6) permit să stabilim legătura dintre noile temperaturi Θ și T , observînd că avem

$$d\Theta = \frac{dT}{T}$$

ceea ce conduce la

$$\Theta = \log T + \text{constantă.}$$

Dacă convenim să luăm $\Theta = \log 273$ la $T = 273$, atunci constanta este zero și avem ușor

$$\Theta = \log T$$

Cădem așa peste o scală logaritmică. Importantă pentru noi este scala aceasta prin concluzia ce o tragem cînd facem $T = 0$; atunci $\Theta = -\infty$, adică zero absolut ar fi o temperatură de care ne apropiem asimptotic, dar pe care nu o putem ajunge niciodată. La această concluzie se poate ajunge și pe altă cale. După legea a II-a, avem

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

O mașină termică care ar lucra între un izvor de temperatură T_1 și altul $T_2 = 0$, zero absolut, ar da un coeficient economic

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1$$

ceea ce arată că și $Q_2 = 0$. O asemenea mașină termică ar lua căldura Q_1 de la izvorul de temperatură T_1 și ar transforma toată această căldură în lucru mecanic, fără să mai cedeze nimic ($Q_2 = 0$) la izvorul cu temperatura zero absolut. Dar această mașină ar lucra atunci numai cu un izvor de căldură și ar constitui un nou *perpetuum mobile* de specia a II-a. Deoarece însă am stabilit imposibilitatea unei asemenea mașini, constatarea de mai sus înseamnă că nu-i posibil să se atingă practic temperatura zero absolut, ceea ce ar putea constitui o formă nouă de exprimare a legii a II-a¹.

Degradarea energiei

Să presupunem că avem la îndămină aceeași cantitate de energie, o dată sub formă potențială ori cinetică ordonată, altă dată sub formă de căldură. Dacă am voi să ne folosim de această energie, am constata că putem să utilizăm pe cea potențială ori pe cea actuală (ordonată) în întregime; din căldură însă, nu putem transforma în lucru mecanic decât cel mult fracțiunea

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1)$$

Acest fapt se exprimă în cuvinte zicînd: sub formă de căldură, energia e de calitate inferioară. Deoarece fracția (1) e cu atît mai mare cu cît T_1 e mai mare, se vede că și căldura e de o calitate cu atît mai bună, cu cît o luăm la temperaturi mai înalte.

În natură, în procesele nereversibile, se transformă un lucru mecanic în căldură, sau trece căldură de la loc cu temperatură mai înaltă la loc cu temperatură mai joasă, adică totdeauna energia de calitate mai bună trece în energie de calitate inferioară. Se exprimă în cuvinte această constatare, zicînd:

¹ Leduc, *Thermodynamique*, pag. 40 și 175-177 (1924); H. Vigneron, *citat*, pag. 206 și 391 (1924); Sackur, *citat*, pag. 118.

energia suferă o degradare. Deoarece în transformarea de lucru mecanic în căldură forța vie se împarte la molecule, această transformare de mișcare ordonată în mișcare dezordonată a mai fost numită disipare (rîsipire, împrăștiere - W. Thomson¹).

Clausius ținînd samă de tendința aceasta a degradării energiei în fenomenele naturale, a conchis că universul tinde spre un echilibru termic, spre o stare de egalare a temperaturilor. Această stare ar fi moartea universului, căci nu s'ar mai putea produce atunci lucru mecanic. Ar mai putea interveni un fapt nou, care să distrugă omogenitatea de temperatură și să facă să înceapă o viață nouă? Arrhenius crede că în păturile superioare ale unei nebuloase cosmice poate trece căldura de la loc cu temperatură joasă la unul cu temperatură mai ridicată².

În legătură cu această chestiune se pun numeroase altele³. Din acest punct de vedere putem caracteriza în felul următor starea actuală a cunoștințelor noastre:

1. În jurul nostru există corpuri cu dimensiuni mari, cărora li se aplică legea a II-a și deci la acestea observăm o degradare a energiei. Aceste corpuri sînt alcătuite din molecule și atomi, cărora nu li se aplică legea a II-a; la molecule și atomi nu se poate ajunge la omogenitate de forțe vii, căci după Maxwell, reperiunile sînt diferite și repartizate după legea care poartă numele acestui învățat; aceasta se întîmplă numai cîta vreme temperaturile sînt mai mari de zero absolut și am văzut că zero absolut nu poate fi atins. Imposibilitatea de a atinge zero absolut se deduce din faptul că nu putem avea un *perpetuum mobile* de specia a II-a; dacă această temperatură ar fi atinsă, energia de translație ar fi nulă, adică ar dispărea energia ce o avem sub formele actualmente cunoscute și ar rezulta energie sub formă încă necunoscută nouă. Omogenitatea dată de echilibrul termic al corpurilor de

¹ Chwolson, Tome III, fascic. II, pag. 500 (1910), traducere franceză.

² Chwolson, *tom citat*, pag. 503; Arrhenius, *Das Werden der Welten*; Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 756 (1902).

³ Bernard Brunhes, *La dégradation de l'énergie*, Bibliothèque de philosophie scientifique (1908); Chwolson, Tom II, fasc. II, pag. 502-503; H. Poincaré, *Hypothèses cosmogoniques*, pag. 253 (1913).

dimensiuni mari ar fi numai aparentă, căci în fond la molecule și atomi ar fi diversitate, la molecule și atomi neexistînd o degradare de energie. Dar știm acum că și atomii sînt de fapt sisteme complicate. Această împrejurare poate va arunca mai tîrziu o nouă lumină asupra problemei amintite aici.

2. Se mai vede că fenomenele cari au loc în natură se fac cu degradare de energie. Această constatare alcătuește un nou enunț al legii a II-a și ne arată că fenomenele naturale au loc numai într'o direcție, aceea a degradării, în care se pot face schimbări în univers. Această problemă vom trata-o în capitolul care urmează.



III ENTROPIE

I. Transformări reversibile

1. Cazul gazurilor perfecte

Am arătat într'un capitol anterior că

$$dQ = dU + pdV$$

nu-i totdeauna diferențială exactă, dar că, la gazurile perfecte,

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (1)$$

este o diferențială exactă. Expresiunea

$$S = \int \frac{dQ}{T} \quad (2)$$

am numit-o entropie¹ și pentru gazurile perfecte integrarea expresiunii (1) conduce la

$$S = C_v \log T + R \log V + C$$

C fiind constanta de integrare. Am calculat variațiile lui S pentru un ciclu Carnot.

¹ Entropie = evoluție

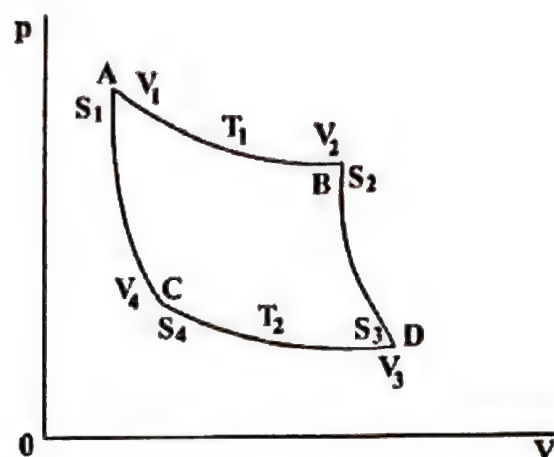


Fig. 18

Izotermele sînt $AB(T_1)$ și $CD(T_2)$ iar adiabaticele sînt DB și AC .

Cînd punctul figurativ descrie conturul în direcția $ABDC$, avem de observat: pe izoterma AB , gazul se dilată și se absoarbe căldura Q_1 ; dacă notăm cu S_1 valoarea lui S pentru punctul A , cu S_2 pentru B , S_3 în D și S_4 în C , avem ca variație a lui S pentru porțiunea de izotermă AB

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} \quad (3)$$

Pe adiabatice, variația

$$S_3 - S_2 = \int \frac{dQ}{T} = 0 = S_4 - S_1$$

fiind nulă, avem $S_3 = S_2$ și $S_4 = S_1$; am amintit că din cauza aceasta liniile adiabatice se mai numesc și izentropice. Pe izoterma DC , comprimarea cedează căldura Q_2 și avem

$$S_4 - S_3 = \int \frac{dQ}{T} = -\frac{Q_2}{T_2}$$

Deoarece $S_4 = S_1$ și $S_3 = S_2$ avem

$$S_4 - S_3 = -\frac{Q_2}{T_2} = S_1 - S_2 \quad (4)$$

Ținând seamă de (3) și (4), avem

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \text{ sau } \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (5)$$

Să convenim ca să considerăm pozitive căldurile primite de un corp și negative cele cedate de dînsul; atunci în (5) avem $Q_1 > 0$, $Q_2 < 0$; cu convenția stabilită vom scrie (5) ca sumă algebrică

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (6)$$

știind că în calcul va trebui să luăm $Q_1 > 0$ și $Q_2 < 0$. Dacă liniile izentropice AC și BD sînt foarte apropiate, cantitățile de căldură Q_1 și Q_2 sînt mici, le notăm cu dQ_1 și dQ_2 și obținem așa

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (7)$$

Dacă și temperaturile T_1 și T_2 sînt foarte apropiate, ciclul Carnot se numește elementar. Unui asemenea ciclu i se aplică relația (7).

Voim să insistăm asupra unei proprietăți a unui ciclu Carnot oarecare, elementar sau nu, proprietate pe care am numit-o reversibilitate. Într-adevăr, cînd punctul figurativ descrie ciclul din fig. 18 în direcția ABDC, avem de observat: pe izoterma AB se absoarbe de la rezervoriul cu temperatura T_1 căldura Q_1 ; entropia gazului perfect închis în corpul de pompă crește de la S_1 la S_2 cu cantitatea

$$S_2 - S_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

Cu aceeași cantitate scade entropia rezervoriului, în conformitate cu convenția stabilită. Pe linia BD entropia rămîne constantă; pe linia DC, gazul cedează căldura Q_2 rezervoriului de temperatură T_2 ; entropia gazului scade cu

$$S_4 - S_3 = \frac{Q_2}{T_2}$$

iar a rezervoriului T_2 crește cu Q_2/T_2 . Cînd punctul figurativ se mișcă pe CA,

variația de entropie e nulă. Pentru tot conturul ciclului Carnot, variația de entropie (în ciclu închis) a gazului perfect e nulă, căci conform cu (5), creșterea Q_1/T_1 e compensată de scăderea Q_2/T_2 . Din contra, pentru un parcurs al acestui ciclu în direcția ABDCA, entropia rezervoriului T_1 a scăzut cu Q_1/T_1 , cea a celui de temperatură T_2 a crescut cu $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$; pentru ambele

rezervorii luate la un loc, variația e nulă, dar luând pe fiecare separat, constatăm că au suferit schimbări la parcursul în direcția ABDCA. Dacă facem ca punctul figurativ să meargă de la A în direcție contrară, ACDBA atunci va scădea entropia lui T_2 cu Q_2/T_2 și va crește a lui T_1 cu Q_1/T_1 , pe cînd la gazul perfect variația va fi nulă. Am găsit deci mijlocul ca să readucem prin mersul pe ACDBA și rezervoriile la starea inițială; căci orice schimbare ce ele o suferă în drumul ABDCA e îndreptată de parcursul ACDBA. Se zice că mișcările pe conturul unui ciclu Carnot sînt reversibile.

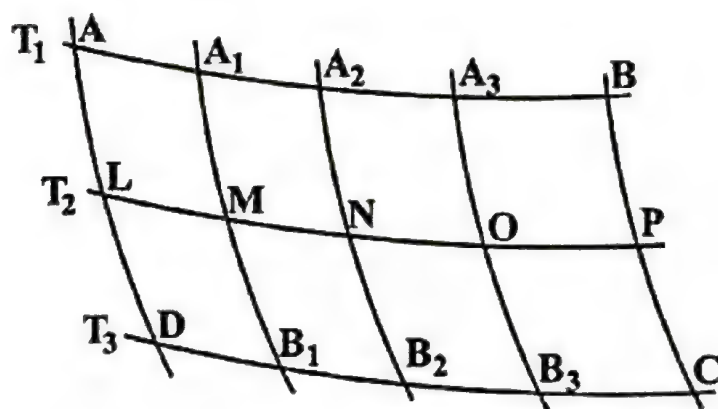


Fig. 19

Să considerăm cazul unui ciclu Carnot în care atât izotermele T_1 și T_3 , cât și adiabaticile (liniile izentropice) BC, DA sînt depărtate (fig. 19). Prin izoterme T_2 și prin linii izentropice A_1B_1 , A_2B_2 , A_3B_3 intermediare, discompunem ciclul Carnot considerat într'o serie de cicluri elementare, AA_1ML , A_1A_2NM etc. Pe AA_1ML avem

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (8)$$

Pe A_1A_2NM avem

$$\frac{dQ'_1}{T_1} + \frac{dQ'_2}{T_2} = 0 \quad (9)$$

și așa mai departe pentru toate ciclurile elementare. Adunînd la un loc (8) cu (9) etc., vom avea

$$\sum \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ'_1}{T_1} + \frac{dQ'_2}{T_2} + \frac{dQ_2}{T_2} + \frac{dQ_3}{T_3} + \dots = 0 \quad (10)$$

În această sumă, dQ_2/T_2 se raportează la porțiunea LM din LMB₁D, iar dQ_3/T_3 la B₁D. După convenția stabilită de noi, în această sumă termenul dQ_2/T_2 pentru linia ML din ciclu AA₁ML și dQ_2/T_2 pentru linia LM din ciclul LMB₁D sînt egale și de semne contrare, căci admitem că punctul figurativ descrie fiecare ciclu elementar în direcția în care se mișcă acele dintr'un ceasornic. Expresiunea $\sum \frac{dQ}{T}$ se reduce atunci numai la termenii corespunzători liniilor AA₁, A₁A₂,..., CB₃, B₃B₂,..., adică numai la termenii corespunzători conturului exterior ABCDA, cu adăugirea că termenii pe izentropicele BC și DA sînt nuli.

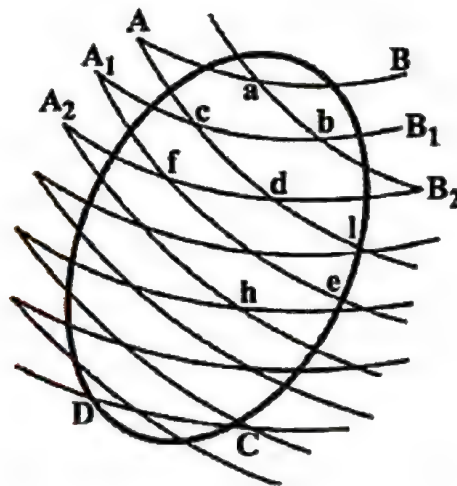


Fig. 20

Cînd considerăm atunci conturul închis ABCD (fig.20), îl putem discompune prin linii izoterme și adiabatice apropiate într-o serie de cicluri Carnot elementare. Aceste linii izoterme și adiabatice se taie, dînd naștere la conturul exterior A₂fA₁cAaB₂dl... care e un contur dințat. Pe toate ciclurile elementare

Carnot, am văzut că suma $\sum \frac{dQ}{T} = 0$ se reduce la terminii conturului exterior dințat. Porțiunile de linii ale acestui contur sînt sau porțiuni de izoterme, sau de adiabatice. Dar schimbările caracterizate prin mișcarea punctului figurativ pe conturul dințat sînt reversibile, căci acest contur e alcătuit din porțiuni de cicluri Carnot. Dacă apropiem cît voim de tare liniile izoterme și cele adiabatice, conturul dințat la limită se va reduce la curba ABCD și atunci curba reprezintă transformări reversibile. Atunci vedem că pentru un gaz perfect, care suferă schimbări reversibile arătate de mișcarea punctului figurativ pe curba ABCDA avem

$$\sum \frac{dQ}{T} = 0$$

ceea ce Clausius notează cu

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (11)$$

Variația de entropie a unui gaz perfect pentru cazul unei serii de transformări reversibile în ciclu închis este deci zero. Corpurile cu cari gazul a venit în contact în timpul mișcării pe direcția ABCDA au putut suferi schimbări; aceste corpuri sînt diferitele rezervorii cu cari gazul perfect a venit în contact; în mișcarea ABCDA, la unele din acestea entropia a putut să crească, la altele a putut să scadă, variația totală însă este tot zero. Dacă facem schimbările așa ca punctul figurativ să descrie curba în sens contrar celui dintîi, adică pe ADCBA, atunci toate rezervoriile își reiau starea inițială; avem deci mijlocul de a readuce toate corpurile la starea de la început și deci schimbările sînt reversibile. Pentru acest caz, avem pentru ciclul închis de transformări

$$\int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (12)$$

fie că raportăm expresia numai la gazul perfect, fie la toate corpurile exterioare. Deoarece prin izoterme și izentropice apropiate putem reduce orice contur ABCDA la porțiuni de linii izoterme ori adiabatice, se vede că un

asemenea contur reprezintă numai transformări reversibile. Transformările nereversibile nu pot fi reprezentate în mod grafic¹.

2. Cazul unui corp oarecare

Am văzut însă că după legea a II-a, coeficientul economic al unei mașini cu vapori este același oricare ar fi substanța ce-o întrebuințăm în mașina termică, dacă limitele de temperatură sînt aceleași și dacă transformările sînt reversibile. Avem deci, oricare ar fi substanța

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0$$

ceea ce conduce la

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

pentru orice transformări reversibile în ciclul închis, făcute cu un corp; expresiunea e valabilă și pentru toate corpurile cu cari acesta vine în contact în procesul ciclic.

Generalizare

Dacă ciclul de transformări însă nu-i închis, ci corpul a trecut prin procese reversibile numai de la A la B prin punctul C (fig. 21), atunci avem de considerat integrala

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = A_1$$

luată în lungul conturului ACB;

¹ Christiansen, *Theoretische Physik*, pag. 557 (1921).

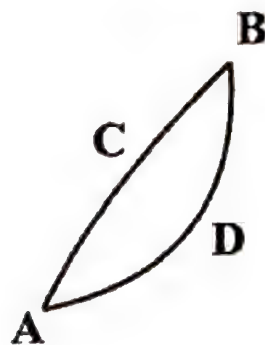


Fig. 21

valoarea ei o notăm cu A_1 ; să închidem conturul printr-o linie oarecare BDA, pe care avem tot transformări reversibile. Notăm cu A_2 valoarea integralei

$$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = +A_2$$

Pentru ciclul întreg avem

$$\int \frac{dQ}{T} = A_1 + A_2 = 0$$

ceea ce arată că $A_1 = -A_2$. Dar avem

$$-A_2 = - \int_{BDA} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T}$$

Atunci se vede că

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} = \int_{ADB} \frac{dQ}{T} = L$$

adică pentru transformări reversibile, variația de entropie L e independentă de drum și atîrnă numai de limite. Clausius consideră atunci în general funcțiunea

$$S = \int \frac{dQ}{T}$$

oricare ar fi corpul și o numește entropie. Pentru transformări reversibile avem atunci

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

care este o diferențială exactă. Expresiunea analitică a legii I era

$$dQ = dU + dA$$

Deoarece A e funcție de drum (afară de cazul proceselor izoterme și reversibile), atunci în genere dA nu-i diferențială exactă; dU e totdeauna diferențială exactă. Se vede atunci că în genere dQ nu-i diferențială exactă; din contra, pentru procese reversibile,

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

este totdeauna o diferențială exactă. Dacă alegem atunci două variabile x și y și dacă reușim să punem dS sub forma

$$dS = A dx + B dy$$

împrejurarea că dS e diferențială exactă ne dă dreptul să scriem

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

În acest fel avem o nouă expresiune analitică a legii a II-a, pentru cazul proceselor reversibile. Dacă aceste procese sînt și izoterme, am văzut că și A e independent de drum, ceea ce alcătuia o primă metodă de aplicare a legii a II-a.

După definiția dată de Clausius, entropia S se calculează printr'o integrare

$$S = \int dS + C$$

unde C e constanta de integrare, arbitrară. Dacă cunoaștem valorile lui S pentru punctele $A(S_A)$ și $B(S_B)$, avem

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

Se vede de aici că noi putem să calculăm numai variațiile de entropie. Fixînd în mod convențional valoarea entropiei într'un punct, toate celelalte valori sînt atunci bine definite.

Entropia unui sistem de corpuri

După modul cum am definit entropia ca o sumă de termeni, vom putea în cazul unui sistem de corpuri A, B, C,... să grupăm în sumă terminii cari se raportează la A, (S_1) apoi în altă grupă cei cari se raportează la B (S_2) etc.; atunci avem evident

$$S = \int \frac{dQ}{T} = S_1 + S_2 + \dots$$

Entropia totală a unui sistem este egală cu suma entropiilor parțiale. În procesele adiabatice, oricare ar fi corpul, avem

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

căci toți dQ sînt zero. În acest caz, entropia este constantă oricare ar fi corpul și deci liniilor adiabatice li s'a dat și numele de linii izentropice. Fixînd convențional valoarea entropiei pentru un corp la un moment dat, avem atunci pentru orice stare a corpului o valoare determinată a entropiei, după cum pentru acea stare avem valori bine determinate pentru p , V și T . Deoarece pentru caracterizarea corpului putem alege două variabile, p și V sau p și T etc., între aceste variabile poate să fie și entropia S și să avem ori p , S ori T , S etc.

În afară de valoarea constantei de integrație K , la un gaz perfect valoarea entropiei se poate calcula din

$$S = C_v \log T + R \log V + K$$

În această formulă, V se raportează la molecula-gr. și deci și S tot la mol. gr. Ținînd samă de această formulă la un gaz perfect, putem ușor calcula variațiile de entropie. Așa pentru un proces izoterm, de exemplu dilatare izotermă, avem

$$S_B - S_A = \int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T} = R \log \frac{V_2}{V_1}$$

ceea ce conduce la formula cunoscută

$$Q_1 = RT \log \frac{V_2}{V_1}$$

La un proces adiabetic, avem $S = \text{constant}$ și deci

$$C_v \log T + R \log V = \text{constantă.}$$

Pentru două stări (T_1, V_1) și (T_2, V_2) avem deci

$$C_v \log T_1 + R \log V_1 = C_v \log T_2 + R \log V_2$$

Deoarece $R = C_p - C_v$, avem

$$\log T_1 + \frac{C_p - C_v}{C_v} \log V_1 = \log T_2 + \frac{C_p - C_v}{C_v} \log V_2$$

Notînd

$$\frac{C_p}{C_v} = K$$

avem

$$\log T_1 V_1^{K-1} = \log T_2 V_2^{K-1}$$

ceea ce conduce la relația bine cunoscută pentru schimbări adiabatice la gazurile perfecte,

$$TV^{K-1} = \text{constantă.}$$

II. Transformări nereversibile

Vom considera un corp oarecare H , care suferă transformări în ciclu închis; în cursul acestor schimbări, H a venit în atingere cu alte corpuri A_1, A_2, \dots, A_n , de temperaturi T_1, T_2, \dots, T_n . Cu A_1, A_2, \dots, A_n am notat toate corpurile cu cari H a venit în atingere. Atunci sistemul de corpuri H, A_1, A_2, \dots, A_n n'a mai venit în atingere cu nici un alt corp; sistemul de corpuri H, A_1, A_2, \dots, A_n este deci un sistem izolat. Între corpurile A_1, A_2, \dots, A_n avem notate și toate rezervoriile de căldură, de la cari H a luat căldură, sau cărora H le-a cedat căldură. Putem să admitem că toate corpurile A_1, A_2, \dots, A_n sînt rezervorii de căldură, ale căror temperaturi le-am notat mai sus.

Să considerăm acum un alt rezervoriu de căldură B , a cărui temperatură Θ să fie superioară tuturor temperaturilor T_1, T_2, \dots, T_n . Între B și fiecare corp

A_1, A_2, \dots, A_n să facem să lucreze, prin procese reversibile, n mașini termice, a căror acțiune e condusă așa încât dacă H a luat de la un corp A căldură, mașina termică aduce aceluiași A cantitatea de căldură luată de H ; invers, dacă H a cedat unui rezervoriu A căldura dQ , mașina termică ia căldura dQ de la același rezervoriu. La sfârșit, când H s'a reluat starea inițială, și corpurile A_1, A_2, \dots, A_n au revenit la stările lor inițiale.

Mașinele termice intermediare între B și corpurile A mijlocesc schimbul de căldură între rezervoriul B și corpurile A ; uneori ele iau căldură de la B și cedează căldură unui rezervoriu A , executînd lucrare mecanică exterioară; alteori iau căldură de la un A și cedează căldură lui B , consumînd lucrare mecanică exterioară. Transformările din mașini fiind reversibile, vom avea pentru o mașină

$$\frac{dQ_1}{\Theta} + \frac{dQ}{T} = 0 \quad (1)$$

Cu convenția stabilită, căldurile dQ_1 și dQ le putem raporta fie la corpul din mașina termică, fie la rezervoriile B, A_1, A_2, \dots, A_n ; relația (1) subzistă cum știm și într'un caz și'n celălalt. Pentru a fixa ideile, vom raporta căldurile dQ_1 și dQ la rezervoare; căldura va fi pozitivă ori de cîte ori e absorbită de rezervoriu și negativă cînd e cedată de rezervoriu. Scriind relațiunea (1) de atîtea ori cîte mașini avem și adunînd, vom avea

$$\sum \frac{dQ_1}{\Theta} + \sum \frac{dQ}{T} = 0 \quad (2)$$

Notăm $Q = \sum dQ_1$; atunci (2) devine

$$\frac{Q}{\Theta} + \int \frac{dQ}{T} = 0 \quad (3)$$

Deoarece pentru un ciclu închis de transformări ale lui H , atît H , cît și A_1, A_2, \dots, A_n s'au reluat stările de la început, avem de examinat atunci numai schimbările ce le-ar fi suferit B . Distingem două cazuri:

1. B n'a suferit nici o schimbare, adică nici n'a primit, nici n'a cedat căldură. Atunci Q este zero; în urma schimbărilor lui H , toate corpurile $H, A_1, A_2, \dots, A_n, B$ s'au reluat starea de la început. Am găsit așa mijlocul ca cu rezervoriul B și mașinile termice intermediare să readucem pe A_1, A_2, \dots, A_n și pe B la starea inițială, după ce H s'a reluat și el starea aceasta. De aceea

procese la cari a fost supus H au fost reversibile. Pentru acest caz $Q = 0$ și (3) trece în

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

adică regăsim pe această cale relațiunea caracteristică proceselor reversibile, în ciclu închis, oricare ar fi H.

2. B a rămas schimbat, pe cînd H, A_1, A_2, \dots, A_n s'au reluat stările de la început. Asta însemnă că nu putem găsi nici un mijloc de a aduce toate corpurile $H, A_1, A_2, \dots, A_n, B$ la starea de la început. Schimbările suferite de H sînt atunci nereversibile. Legea a II-a arată însă și care poate fi schimbarea lui B. Într-adevăr, nu putem admite că B a cedat căldură și că mașinile termice ar fi executat către exterior lucrare mecanică. Într-adevăr, în acest caz, corpurile $H, A_1, A_2, \dots, A_n, B$ precum și mașinile termice ar alcătui un *perpetuum mobile* de specia a II-a, o mașină care ar lucra cu un singur rezervor B, de la care ar lua căldură și ar da lucrare mecanică. Acest lucru nefiind posibil, urmează că singura schimbare ce s'ar fi putut întîmpla cu B este ca B să primească căldură, sub consumare de lucrare mecanică exterioară. Dar atunci Q este pozitiv și termenul Q/Θ din (3) reprezintă atunci creșterea de entropie a corpului B și a întregului sistem, la sfîrșitul transformărilor lui H. Scoatem de aici următoarele încheeri:

- a. Într'un sistem izolat, transformările nereversibile sînt însoțite de creștere de entropie.
- b. Se vede că legea a II-a a termodinamicii ne indică direcția în care se poate face o mișcare. Într'un sistem izolat, nu se pot întîmpla schimbări cărora le-ar corespunde o scădere a entropiei. Pentru chimie acest rezultat este de cea mai mare însemnătate, căci el ne pune la îndămină o metodă cu ajutorul căreia să putem hotărî dacă un proces chimic este posibil sau nu. În special procesele naturale fiind nereversibile, se produc cu creștere de entropie.

3. Punînd relația (3) sub forma

$$-\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{\Theta} > 0$$

se vede că avem pentru procese nereversibile ale lui H

$$\int \frac{dQ}{T} < 0 \quad (4)$$

Toți dQ din această expresiune se raportează la rezervoriile A_1, \dots, A_n ; un dQ e pozitiv când reprezintă căldura cedată de mașina termică rezervoriului A ; dar pentru ca acest lucru să aibă loc, a trebuit ca A să fi cedat căldura dQ lui H . Atunci vedem că toți dQ din (4) se raportează la căldurile luate ori cedate de H în decursul transformărilor. Un dQ este pozitiv când reprezintă căldură absorbită de H și negativ în caz contrar. Atunci (4) reprezintă expresiunea analitică a transformărilor nereversibile ale lui H , în ciclu închis. Toate încheerile la cari am ajuns alcătuiesc principiul creșterii entropiei.

Reciproc. Să plecăm de la acest principiu, ca de la un adevăr stabilit pe o cale oarecare. Într'un sistem izolat a avut loc un proces însoțit de creștere de entropie. Asta înseamnă că măcar la unul din corpuri s'a produs căldură sub consumare de lucru mecanic exterior; asta mai înseamnă că în nici un caz nu-i posibil să se ia căldură de la un izvor unic și să obținem lucrare mecanică exterioară, căci în acest caz entropia ar scădea. Un *perpetuum mobile* de specia a II-a e deci imposibil. Admițînd deci ca exact principiul creșterii de entropie, recădem peste legea a II-a.

Concluziile de mai sus se verifică ușor la cele trei procese tipice nereversibile. Așa, în cazul transformării de lucru mecanic în căldură, rezultă din frecare căldură și deci entropia crește. În cazul transportului de căldură dQ de la o temperatură T_1 la alta mai joasă T_2 , avem ca variație a entropiei

$$-\frac{dQ}{T_1} + \frac{dQ}{T_2} = dS$$

Deoarece $T_2 < T_1$, se vede că expresia de mai sus e pozitivă și entropia crește.

În cazul dilatării unui gaz în vid, temperatura rămînînd constantă, entropia

$$S = C_V \log T + R \log V + K$$

crește odată cu V .

Formulare analitică

Un corp A ori un sistem de corpuri a fost trecut, printr'un proces nereversibil, de la o stare A la alta B (fig. 22).

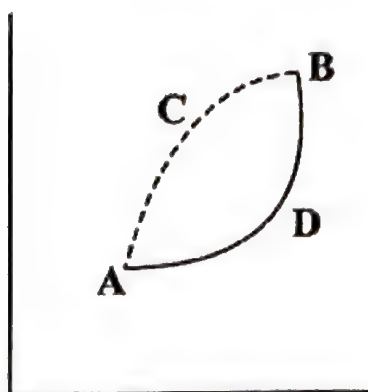


Fig. 22

Deoarece pentru schimbările nereversibile nu putem avea reprezentare grafică, arătăm trecerea aceasta nereversibilă prin linia punctată AB. Ducem corpul de la B la A prin D, cu ajutorul unor schimbări reversibile. Deoarece ciclul închis e alcătuit și din transformări nereversibile, punctul figurativ se mișcă numai într-o direcție, ACBDA și nu dispunem de nici un mijloc ca să readucem toate corpurile la starea de la început. Pentru ciclul întreg avem

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + \int_{BDA} \frac{dQ}{T} < 0$$

Să notăm cu S_B și S_A entropiile în A și B. Avem

$$\int_{BDA} \frac{dQ}{T} = S_A - S_B$$

și atunci, relația

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} + S_A - S_B < 0$$

conduce la

$$\int_{ACB} \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

Variația de entropie la o transformare nereversibilă este mai mică decât variația corespunzătoare transformării reversibile. Atunci pentru o transformare elementară avem

$$\left(\frac{dQ}{T}\right)_{\text{rev.}} < dS$$

de unde, pentru transformările nereversibile

$$dQ < TdS$$

pe cînd pentru cele reversibile

$$dQ = TdS$$

Concluziile de mai sus par că conțin în ele o contradicție. Ducînd sistemul din starea A în starea B avem pentru variația entropiei două valori, după cum calea urmată este reversibilă sau nereversibilă. Dacă entropia în starea A este S_A , ajungem aparent în punctul B la două valori ale entropiei: una S_B , obținută pe drumul reversibil ADB și alta S'_B , diferită de S_B , obținută pe calea ACB. Contradicția cade cînd ne gîndim că există numai procese nereversibile și că cele considerate ca reversibile sînt procese ideale.

Cînd între un sistem de corpuri și lumea înconjurătoare nu este schimb de căldură, sistemul se zice izolat. În acest caz numai $dQ = 0$, dar între corpurile sistemului și lumea înconjurătoare putem avea schimb de lucru mecanic; sistemul nostru poate executa lucrare mecanică asupra corpurilor din mediul înconjurător sau poate primi de la acesta lucrare mecanică. Relația generală

$$dQ = dU + dA$$

devine acum

$$dU + dA = 0$$

iar din

$$dQ < TdS$$

avem $dS > 0$ pentru procese nereversibile, pe cînd pentru cele reversibile avem $TdS = 0$ sau $dS = 0$.

Dacă în transformare sistemul de corpuri a executat lucrarea mecanică exterioară dA , avem o scădere corespunzătoare a energiei interioare dU , căci

$$-dU = dA$$

În acest caz $dA > 0$; dacă, din contra, se consumă de către sistem lucrare mecanică exterioară, avem $dA < 0$ și deci dU crește. Un sistem se zice

complet izolat cînd avem atît $dQ = 0$, cît și $dA = 0$. În acest caz și $dU = 0$; energia interioară rămîne acum constantă. Relația

$$dQ < TdS$$

pentru procesele nereversibile conduce la $dS > 0$, iar pentru cele reversibile la $dS = 0$.

Dezvoltările precedente aruncă o nouă lumină în ce privește folosul mașinilor termice. Dacă acestea ar lucra în chip reversibil, coeficientul economic ar putea fi calculat din

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Să ne închipuim că raportăm cantitățile de căldură la corpul din mașina termică, care suferă schimbări nereversibile; atunci

$$\int \frac{dQ}{T} = \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

De aici avem

$$-\frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$$

sau

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

de unde

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Se vede că, la mașinele termice, coeficientul economic e totdeauna mai mic decît cel calculat din

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Expresiunea aceasta reprezintă maximul valorilor coeficientului economic și nu poate fi atinsă.

Nereversibilitatea fenomenelor din mașina termică care ar funcționa cu un gaz perfect se explică prin frecările pistonului și prin transport de căldură de la izvorul cu temperatura mai mare, T_1 , fie prin conductibilitate, fie prin radiare, spre gazul perfect, mediul înconjurător și spre al doilea izvor de temperatură T_2 . Alte cauze mai sînt:

a. Neegalitatea între presiunea gazului, p , și cea exterioară, π ; aceasta din urmă este mai mică decît p , nu cu un infinit de mic dp , ci cu o cantitate finită. De aceea, cînd mașina lucrează, ea absoarbe căldura Q_1' la temperatura T_1 , corespunzătoare lucrului mecanic $\pi\Delta V = Q_1'$, care e mai mic decît

$$Q_1 = p\Delta V$$

Atunci în expresiunea

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \quad (1)$$

intervine Q_1' în loc de Q_1 ; tot așa în cazul comprimării gazului la T_2 , avem $p > \pi$ și deci $Q_2' > Q_2$. De aceea (1) devine negativ.

b. Între temperaturele celor două izvoare și cea a gazului nu avem diferențe infinit de mici, ci diferențe finite. Din această cauză, căldura de la izvorul cu temperatura T_1 trece prin conductibilitate la gaz și mărește temperatura acestuia, așa că termenul întîi, Q_1/T_1 scade; din contra, față de izvorul răce, căldura care trece de la gaz la rezervor face să scadă T_2 a gazului și deci să crească Q_2/T_2 . Deci și această împrejurare face relația (1) negativă.

Aplicații ale legii a II-a cu ajutorul noțiunii de entropie

1. Metoda Lippmann. Căldura de evaporare

Considerăm 1 gr. de lichid; fracția x o avem în stare de vapori, $1-x$ în stare lichidă. Dăm sistemului de lichid și vapori căldura dQ ; temperatura sistemului se ridică cu dT , iar cantitatea dx de lichid se evaporează. Ca variabile avem x și T . Scriem

$$dQ = m(1-x)dT + m'xdT + Ldx \quad (1)$$

notînd m = căldura specifică a lichidului, m' = căldura specifică a vaporilor saturați și L , căldura de evaporare. Avem

$$dU = dQ - dA = dQ - pdV \quad (2)$$

și

$$V = (1-x)u + xu' \quad (3)$$

notînd cu u = volumul specific al lichidului și u' = volumul specific al vaporilor saturați. Însă

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial x} dx \quad (4)$$

În această expresie,

$$\frac{\partial V}{\partial T} = (1-x) \frac{\partial u}{\partial T} + x \frac{\partial u'}{\partial T}; \quad \frac{\partial V}{\partial x} = u' - u \quad (5)$$

Atunci

$$pdV = p \left[(1-x) \frac{\partial u}{\partial T} + x \frac{\partial u'}{\partial T} \right] dT + p(u' - u) dx \quad (6)$$

Cu ajutorul acestor valori, scriem ușor valorile lui dU și dS

$$dU = \left[m(1-x) + m'x - p(1-x) \frac{\partial u}{\partial T} - px \frac{\partial u'}{\partial T} \right] dT + [L - p(u' - u)] dx$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{m(1-x) + m'x}{T} dT + \frac{L}{T} dx \quad (7)$$

Scriem că dU și dS sînt diferențiale exacte. Avem așa

$$\frac{dL}{dT} + m - m' = (u' - u) \frac{dp}{dT}$$

și

$$\frac{dL}{dT} + m - m' = \frac{L}{T} \quad (8)$$

Din (8) scoatem

$$L = T \frac{dp}{dT} (u' - u)$$

care e formula lui Clausius-Clapeyron. Aceeași metodă conduce, pentru căldura de topire, la expresiunea

$$L = T \frac{\Delta\pi}{\Delta T} (u' - u)$$

Cum vedem, metodele date mai înainte conduc mai repede și mai simplu la rezultat.

2. Disociarea gazurilor

1. Metoda I. Creșterea entropiei

Între numeroasele procese cari au loc de la sine în natură, avem și procesele chimice. Din acestea vom considera pentru moment cazul când un gaz A se disociază, dând naștere la gazurile B, C etc. așa că se ajunge la un echilibru chimic



Admitem că transformarea corpului A în B, C,... se face cu absorbțiune de căldură. După convențiunea noastră, variația de entropie corespunzătoare trecerii corpului A în B, C,... va fi negativă.

După concepțiunile actuale, starea de echilibru dintre corpurile A, B, C,... se poate atinge pe două căi: ori plecăm de la A și ajungem la echilibru prin disociare, sau putem pleca de la $mB + nC + \dots$, cari prin reacție chimică ni conduc la aceeași stare de echilibru. Van't Hoff a propus ca această dublă posibilitate pentru atingerea echilibrului să fie indicată prin cele două săgeți, cari în ecuația chimică de mai sus alcătuiesc sămnul egalității. În amestecul gazos în echilibru avem deci toate corpurile A, B, C,... ale căror concentrări, exprimate în mol. gr. pe cmc., le arătăm prin a, b, c, \dots pentru starea de echilibru.

Când o moleculă gr. de corp A trece în gazurile B, C,... se absoarbe

căldura Q și variația de entropie este $-\frac{Q}{T}$. Conform cu notațiile termodinamice, Q este pozitiv când reprezintă căldură absorbită și negativ în cazul căldurii degajate. Când din corpul A se transformă numai dx mol. gr., variația de entropie datorită căldurii absorbite este $-\frac{Q}{T}dx$. Variația totală de entropie, corespunzătoare trecerii a dx mol. gr. de corp A în B, C,... o putem calcula ușor, ținând samă de expresiunea entropiei pentru o mol. gr. de corp gazos

$$S = C_V \log T + R \log V + K$$

Să notăm cu S_A entropia unei molecule gr. de gaz A; cu S_B, S_C, \dots entropiile pentru gazele B, C,... raportate tot la mol. gram.

Când dx mol. gr. de corp A trec de la sine în $mB + nC + \dots$, variația dS de entropie se calculează ca sumă algebrică a următoarelor cantități:

1. $-\frac{Q}{T}dx$ datorită căldurii absorbite;
2. $-S_A dx$, datorită dispariției a dx mol. gr. de gaz A;
3. $+mS_B dx + nS_C dx + \dots$, datorită apariției corpurilor B, C,... conform ecuației chimice; apar în acest caz $m dx$ mol. gr. de corp B, $n dx$ mol gr. de corp C. Atunci în total:

$$dS = -\frac{Q}{T}dx - S_A dx + mS_B dx + nS_C dx + \dots$$

De aici

$$\frac{dS}{dx} = -\frac{Q}{T} - S_A + mS_B + nS_C + \dots \quad (1)$$

Procesul chimic avînd loc de la sine, e un proces natural și deci e caracterizat prin creșterea entropiei. Urmează că S crește cu x , cîtă vreme are loc transformarea lui A în corpurile B, C,... În momentul atingerii echilibrului chimic, orice schimbare încetează și entropia nu mai variază, ea a atins valoarea maximă. Condiția de echilibru este deci

$$\frac{dS}{dx} = 0$$

Vom scrie deci această condiție, ținând samă de (1):

$$-\frac{Q}{T} = S_A - mS_B - nS_C - \dots \quad (2)$$

Dar la temperatura T , pentru diferitele gaze A, B, C, \dots avem

$$\begin{aligned} S_A &= C_A \log T + R \log V_A + K_A \\ S_B &= C_B \log T + R \log V_B + K_B \\ S_C &= C_C \log T + R \log V_C + K_C \end{aligned} \quad (3)$$

În aceste expresii, C_A, C_B și C_C sînt căldurile specifice sub volum constant ale gazurilor A, B, C, \dots iar V_A, V_B, V_C, \dots volumele care cuprind molecula-gr. a acestor gaze. Am notat însă cu a numărul de mol. gr. de corp A pe cmc; atunci avem $aV_A = 1$. Tot așa,

$$bV_B = cV_C = 1$$

ceea ce arată că în expresiunile (3) vom putea pune

$$V_A = \frac{1}{a}; \quad V_B = \frac{1}{b}; \quad V_C = \frac{1}{c}$$

Atunci expresiunea (2) devine

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \dots] \log T + R \left[\log \frac{1}{a} - \log \frac{1}{b^m} - \log \frac{1}{c^n} - \dots \right] + C \quad (4)$$

înlocuind cu o singură constantă C valoarea constantelor

$$K_A - mK_B - nK_C - \dots = C$$

Relația (4) de mai sus o putem încă scrie

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \dots] \log T + R \log \frac{b^m c^n}{a} + C \quad (5)$$

În relația (5), putem grupa terminii așa ca să avem

$$\log \frac{b^m c^n}{a} = K' = \text{funcție de } T$$

Pentru o temperatură dată, K' are o valoare bine definită independentă de concentrările a, b, c , căci K' e funcție numai de T ; atunci și

$$\frac{b^m c^n}{a} = K \quad (6)$$

este funcție numai de T și pentru o temperatură dată K e o constantă independentă de concentrările b, c, a . Relația (6) este formula dată de Guldberg și Waage și este cunoscută sub numele de legea maselor în echilibru. Deoarece se aplică la temperatură constantă, i se mai spune și izoterma de reacțiune. Condiția (5) devine

$$-\frac{Q}{T} = [C_A - mC_B - nC_C - \dots] \log T + R \log K + C \quad (7)$$

Derivăm (7) în privința temperaturii. Avem

$$\frac{Q}{T^2} - \frac{1}{T} \frac{dQ}{dT} = \frac{C_A - mC_B - nC_C}{T} + R \frac{d \log K}{dT} \quad (8)$$

Am văzut în termochimie că variația căldurii de reacție este legată de căldurile specifice ale corpurilor prin relația

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C$$

În cazul nostru avem

$$\frac{dQ}{dT} = mC_B + nC_C - C_A$$

Atunci relația (8) trece în

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{d \log K}{dT} \quad (9)$$

care este vestita formulă a lui Van't Hoff, cunoscută sub numele de izocora de reacțiune. Principiul creșterii entropiei ne-a permis să deducem așa cele două formule:

$$\frac{b^m c^n}{a} = K \quad \text{izoterma de reacțiune}$$

și

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \text{ izocora de reacțiune}$$

cari alcătuiesc două relațiuni fundamentale ale chimiei. În expresiunea izotermei de reacțiune, care se raportează la echilibrul chimic



vedem că intră la numărător concentrările pe cmc ale substanțelor B, C, ... ridicate fiecare la un exponent m, n egal cu coeficienții m, n, \dots din reacție; așa avem b^m și c^n ; la numitor avem concentrarea lui A la puterea 1, căci coeficientul lui A în (10) este 1.

Vom să generalizăm expresiunea și să o întindem la o reacție de tipul general



Notăm concentrările diferitelor gaze în echilibru cu a_1, b_1, a, b etc. Pentru generalizare admitem că din corpurile A_1, B_1 , pe de o parte, și din A, B, pe de alta, se formează niște molecule mai complicate, cu formula

$$(A_1^{m_1} B_1^{n_1} \dots) = (A^m B^n \dots) = \Delta$$

de pond molecular Δ . Numărul acestor molecule complicate Δ este foarte mic și notăm concentrarea lor cu δ . Reacția (11) o disfacem atunci în două, în care Δ joacă rolul lui A din reacția (10). Avem așa



cu izoterma de reacție

$$\frac{\delta}{a_1^{m_1} b_1^{n_1}} = K_1 \quad (13)$$

și



cu izoterma de reacție

$$\frac{a^m b^n}{\delta} = K_2 \quad (15)$$

Din (13) și (15) avem prin înmulțire

$$\frac{a^m b^n}{a_1^{m_1} b_1^{n_1}} = K_1 K_2 = K \quad (16)$$

K e funcție numai de temperatură. Formula (16) alcătuește izoterma de reacție generală pentru echilibrul chimic dat de relația (11). Ținând seamă și de izocora de reacțiune și notînd cu Q_1 căldura de transformare a corpurilor A_1, A_2, \dots în Δ , iar cu Q_2 pe cea a trecerii lui Δ în A, B, \dots avem:

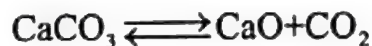
$$\frac{Q_1}{RT^2} = \frac{d \log K_1}{dT}; \quad \frac{Q_2}{RT^2} = \frac{d \log K_2}{dT}$$

De aici

$$\frac{Q_1 + Q_2}{RT^2} = \frac{d}{dT} (\log K_1 + \log K_2) = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (17)$$

care este expresiunea izocorei de reacțiune pentru cazul general.

Amintim că Horstmann în 1873 a aplicat principiul creșterii entropiei la studierea disocierei unui corp solid, cum ar fi CO_3Ca , care conduce la un echilibru chimic



În formula (2), trebuie să ținem atunci samă că există două corpuri solide, $A = \text{CO}_3\text{Ca}$ și $B = \text{CaO}$ și numai un gaz, $C = \text{CO}_2$ și că deci avem

$$-\frac{Q}{T} = S_A - S_B - C_C \log T - R \log V + K_A - K_B - K_C$$

La temperatură constantă, formula trece în

$$\log V = K' = \text{funcție de } T$$

ceea ce arată că la o temperatură T avem o valoare bine determinată a lui V , care conține molecula-gr. de CO_2 . Dar dacă la temperatura T avem volumul V bine determinat pentru CO_2 , atunci și presiunea gazului este bine determinată. În cazul disocierei CaCO_3 , se ajunge, la o temperatură dată, la un echilibru chimic, caracterizat printr-o presiune anumită a gazului, numită tensiunea de disociare. Cazul CaCO_3 a fost studiat întâi de Debray.

Dacă corpul solid e $\text{SH}(\text{NH}_4)$, disociarea lui dă naștere la două gaze, SH_2 și NH_3 . Formula echilibrului devine



iar formula (2) devine

$$-\frac{Q}{T} = S_A - (C_{\text{NH}_3} + C_{\text{SH}_2}) \log T - 2R \log V + K'$$

căci aplicînd legea lui Avogadro, cele două gaze apar în număr de molecule egale și deci și volumele lor la aceeași temperatură și presiune sînt egale. Fixînd o valoare pentru T , avem o valoare bine determinată pentru V și deci și pentru tensiunea de disociație. Raționamentul lui Horstmann s'a oprit aici. Deducerea izotermei și izocorei de reacție, așa cum am făcut-o noi mai sus, a avut loc mai tîrziu, după ce relațiile (16) și (17) fuseseră stabilite pe alte căi.

II. Metoda a II-a. Demonstrația lui Van't Hoff

Izoterma de reacțiune

Amestecul gazos în echilibru îl luăm în două volume deosebite I și II, la două presiuni deosebite. Ca să concretizăm lucrurile, vom lua reacția de echilibru a apei



La o temperatură T , amestecul de vapori de apă, H_2 și O_2 , îl punem în vasele I și II (fig. 23). Fie

a concentrarea apei în I și a_I în II

b concentrarea H_2 în I și b_I în II

c concentrarea O_2 în I și c_I în II

Considerăm două rezervorii mari, unul B cu H_2 , iar C cu O_2 . Ducem izoterm și reversibil două mol. gr. de hidrogen din B în I și de asemenea, în același timp, o mol. gr. de O_2 din C în I; ele se combină în I, dînd vapori de apă, pe care îi scoatem din I și iarăși, în chip izoterm și reversibil, îi transportăm în A; notăm cu B concentrarea H_2 în B, cu C , concentrarea oxigenului în C.

Trecerea celor două mol. gr. de H_2 din B în I dau lucrarea mecanică exterioară $2RT \log \frac{B}{b}$, iar trecerea unei mol. gr. de oxigen $RT \log \frac{C}{c}$.

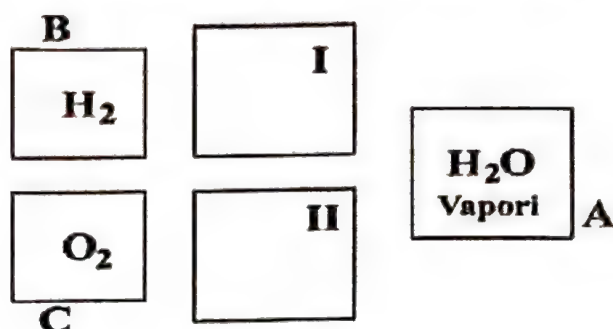


Fig. 23

Trecînd cele două mol. gr. de vapori de apă izoterm și reversibil din I (concentrarea a) în A, unde concentrarea e D , căpătăm lucrul mecanic

$$2RT \log \frac{a}{D}$$

În total, trecerea H_2 și O_2 din B și C în I, combinarea lor în apă și trecerea acesteia în A, prin procese izoterme și reversibile dă lucrarea mecanică exterioară maximă

$$A = RT \left(2 \log \frac{B}{b} + \log \frac{C}{c} + 2 \log \frac{a}{D} \right) = RT \left(\log \frac{B^2 C}{D^2} + \log \frac{a^2}{b^2 c} \right) \quad (1)$$

Aceași operație o putem repeta, servindu-ne de rezervoriul II; în acest caz, vom putea obține pentru trecerea izotermă și reversibilă a gazurilor H_2 și O_2 din rezervoriile B, C prin II în vapori de apă de concentrare D a rezervoriului A, lucrarea mecanică exterioară maximă

$$RT \left(2 \log \frac{B}{b_1} + \log \frac{C}{c_1} + 2 \log \frac{a_1}{D} \right) = RT \left(\log \frac{B^2 C}{D^2} + \log \frac{a_1^2}{b_1^2 c_1} \right) \quad (2)$$

După legea a II-a, lucrarea mecanică obținută fiind independentă de drum, vom putea egala expresiunile de mai sus; suprimarea termenului comun conduce la

$$\log \frac{a^2}{b^2 c} = \log \frac{a_1^2}{b_1^2 c_1}$$

ceea ce dă

$$\frac{a^2}{b^2 c} = \frac{a_1^2}{b_1^2 c_1} = K$$

Dar aceasta este izoterma de reacțiune; K este independent de presiunile din vasele I și II. Dacă luăm $D = B = C = 1$, avem pentru lucrarea mecanică exterioară valoarea

$$A = RT \log \frac{a^2}{b^2 c} = RT \log K \quad (3)$$

Această metodă de demonstrație, datorită lui Van't Hoff, prezintă avantajul că ni permite să stabilim o relațiune între lucrarea mecanică exterioară A , obținută în combinarea gazurilor, și constanta K . Relațiunea (3) e valabilă pentru cazul $D = B = C = 1$ și permite cum vedem calcularea lui A din cunoașterea lui K .

Izocora de reacțiune

Formula (3) o putem utiliza, ținând samă de legea I și a II-a a termodinamicii, în același timp. Legea I dă

$$Q = U + A \quad (4)$$

iar legea a II-a

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (5)$$

Din aceste două relațiuni, avem imediat

$$U + A = T \frac{dA}{dT} \quad (6)$$

de unde

$$A = T \frac{dA}{dT} - U \quad (\text{Helmholtz}) \quad (7)$$

Din (3), avem

$$\frac{dA}{dT} = R \log K + RT \frac{d \log K}{dT} \quad (8)$$

Introducem în (7) valoarea aceasta a lui dA/dT și ținând samă de (3), avem

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{U}{RT^2} \quad (9)$$

Aceasta e formula izocorei de reacțiune. În această expresiune, U e variația energiei interioare și e măsurată prin căldura de reacție socotită termodinamic; $U > 0$ când e căldură absorbită și $U < 0$, când e vorba de un proces exotermic. Van't Hoff, căruia i se datorește această formulă, întrebuița notația termochimică; atunci

$$\frac{d \log K}{dT} = -\frac{U}{RT^2} \quad (\text{termochimic})$$

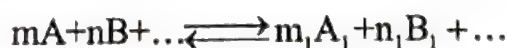
Importanța extremă a rezultatelor la cari am ajuns se va vedea din dezvoltările ce le dăm imediat la cele două principii notate mai la vale cu A și B.

A. Principiul lui Le Châtelier - Braun

Cele două relațiuni găsite mai sus permit să prevedem ce schimbări vor trebui să aibă loc, de la sine, într'un sistem în echilibru, când vom varia presiunea ori temperatura.

Variația de presiune

Dacă reacția chimică este dată de formula



avem între concentrările diferitelor substanțe, cari iau parte la echilibru, relațiunea

$$\frac{a_1^{m_1} b_1^{n_1} \dots}{a^m b^n \dots} = K = \text{funcție numai de temperatură.}$$

Concentrările a_1 și b_1 de la numărător se raportează la corpurile A_1 și B_1 din membrul al II-lea al reacției, iar a și b la cele din membrul I.

Cazul I. Presupunem că

$$m_1 + n_1 + \dots > m + n + \dots \quad (1)$$

Să micșorăm volumul de două ori; dacă nu are loc nici o schimbare chimică, concentrațiile devin toate de două ori mai mari și pentru noul volum ar trebui să avem, la aceeași temperatură,

$$\frac{(2a_1)^{m_1} (2b_1)^{n_1}}{(2a)^m (2b)^n} = \frac{a_1^{m_1} b_1^{n_1}}{a^m b^n} \frac{2^{m_1+n_1}}{2^{m+n}} = K' \quad (2)$$

Condiția (1) arată că ar trebui să avem $K' > K$, ceea ce nu se poate, deoarece K e funcție numai de temperatură și e independent de volum. Pentru ca condiția

$K = \text{funcție de temperatură}$

să fie îndeplinită, trebuie să aibă loc schimbarea chimică, care să mențină pe K neschimbat. Atunci schimbarea trebuie să fie așa încît numărătorul $(2a_1)^{m_1} (2b_1)^{n_1}$ să se micșoreze, iar numitorul $(2a)^m (2b)^n$ să crească, adică odată cu micșorarea de volum la jumătate are loc de la sine o trecere a corpurilor A_1, B_1, \dots în A, B, \dots așa ca noile concentrații să satisfacă relația

$$\frac{a_1'^{m_1} b_1'^{n_1}}{a'^m b'^n} = K \quad (3)$$

Relația (3) va fi satisfăcută numai dacă

$$a_1' < 2a_1, \quad b_1' < 2b_1, \quad a' > 2a, \quad b' > 2b$$

Deoarece $m_1 + n_1 + \dots > m + n + \dots$, asta înseamnă că pondurile moleculare ale corpurilor A_1, B_1, \dots sînt mai mici în genere decît ale corpurilor A, B, \dots și se vede că odată cu micșorarea de volum are loc de la sine acea reacție, care duce la număr mai mic de molecule (corpuri cu pond molecular mai mare), adică o scădere a presiunii totale.

Cazul II. În acest caz,

$$m_1 + n_1 + \dots = m + n + \dots \quad (4)$$

Reducerea volumului la jumătate face concentrațiile exact de două ori mai mari și atunci $K' = K$. Nu are loc nici o schimbare chimică, sau concentrațiile relative ale componentelor echilibrului sînt independente de volum. Așa e cazul echilibrului



Cazul III. Avem

$$m_1 + n_1 + \dots < m + n + \dots$$

Raționînd ca în cazul I, avem $K' < K$, dacă odată cu reducerea volumului la jumătate, nu are loc reacție chimică. Pentru ca cerințele legii izotermei de reacție să fie îndeplinite, se cere ca odată cu reducerea volumului să aibă loc de la sine o schimbare a corpurilor A, B, ... în A_1, B_1, \dots adică a corpurilor de pond molecular mai mic, în corpuri cu pond molecular mai mare.

Dacă, din contra, creștem volumul, se transformă corpuri cu pond molecular mai mare în corpuri cu pond molecular mai mic. Generalizînd, vedem că la temperatură constantă variația de volum aduce după dînsa aceea schimbare care se opune variației; la creștere de volum, crește numărul moleculelor prin transformare de corpuri de pond molecular mare în corpuri de pond molecular mic și invers, la micșorare de volum se transformă corpuri de pond molecular mic în corpuri de pond molecular mare.

Variația de temperatură

Plecăm de la expresiunea izocorei de reacțiune

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (6)$$

unde Q e căldura termodinamică și anume e căldura reacției



Relația (6) arată că dacă $Q > 0$, $\log K$ trebuie să crească cu temperatura, adică K crește cînd T crește. Asta înseamnă că a_1 și b_1 cresc, iar a și b descresc, sau se transformă corpurile A și B în A_1 și B_1 ; odată cu creșterea temperaturii, are

loc reacția care absoarbe căldură ($Q > 0$). Invers, dacă T scade, scade și K și se transformă corpurile A_1 și B_1 în A și B , sau are loc de la sine reacția, care se face cu dezvoltare de căldură.

Tot așa, dacă $Q < 0$, trebuie să scadă $\log K$ și deci K , când T crește și să crească K , când T scade; în cazul întâi trec corpurile A_1 și B_1 în A și B (reacția endotermică), în cazul al doilea trec A și B în A_1 și B_1 (reacția exotermică). Și aici se constată că, variind temperatura sistemului la echilibru, acest sistem se pune de la sine în mișcare și are loc reacția endotermică la creșterea temperaturii și cea exotermică la scăderea temperaturii.

Putem formula astfel, în general, cele găsite mai sus: dacă unui sistem în echilibru îi aducem o schimbare de presiune ori temperatură, sistemul se pune de la sine în mișcare și are loc acea reacție chimică care caută să se opue schimbării. Această generalizare alcătuiește principiul lui Le Chatelier-Braun. Afară de reacțiile chimice, se supun acestui principiu și evaporarea, sublimarea, dizolvirea etc.

B. Reacțiile chimice și lucrarea mecanică exterioară. Principiul lui Van't Hoff

Să considerăm formula

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

care exprimă legea a II-a a termodinamicii, în legătură cu principiul lui Le Chatelier-Braun. Dacă la sistemul în echilibru ridicăm temperatura, $dT > 0$, are loc reacția endotermică, adică $Q > 0$; atunci $dA > 0$, sau odată cu ridicarea temperaturii, are loc o reacție chimică, care ne permite să obținem lucrare mecanică exterioară. Din contra, dacă $dT < 0$, avem și $Q < 0$, ceea ce dă din nou $dA > 0$. Van't Hoff exprimă cele constatate în felul următor: supunând un sistem în echilibru chimic la o variație de temperatură, are loc de la sine o reacție chimică, căreia îi corespunde totdeauna lucrare mecanică exterioară câștigată (totdeauna $dA > 0$). Această lucrare mecanică exterioară se calculează din

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (7)$$

care prin integrare dă $\log K$ în funcție de temperatură. Cu ajutorul formulei

$$A = RT \log K \quad (8)$$

putem exprima atunci și A în funcție de temperatură. Deoarece integrarea expresiunii (7) introduce o constantă arbitrară, se vede că expresiunea lui A conține această constantă arbitrară.

Alte metode de întrebuințare a termodinamicii

Energia liberă

Am găsit că pentru un proces nereversibil avem

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < S_B - S_A$$

La procese izoterme, avem

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dQ = \frac{Q}{T}$$

Atunci, pentru aceste procese

$$\left(\frac{Q}{T} \right)_{\text{nerev.}} < S_B - S_A$$

Fie U_A și U_B valorile energiei interne în A și B. Avem

$$Q = U_B - U_A + A$$

unde A este lucrarea mecanică exterioară executată de sistem. Pentru procesul nereversibil, avem atunci

$$\frac{U_B - U_A + A}{T} < S_B - S_A$$

sau

$$U_B - U_A - T(S_B - S_A) + A < 0 \quad (1)$$

Dar variațiile funcțiilor U și S sînt independente de drumul străbătut. Atunci și funcția

$$F = U - TS \quad (2)$$

ia valori determinate pentru fiecare punct, iar variația ei este independentă de drum. Pentru variații elementare, avem din (1)

$$dU - TdS + dA \leq 0$$

sau

$$dF + dA \leq 0 \quad (3)$$

Sămnul egal se întrebuintează în cazul proceselor reversibile; pentru acest caz avem

$$dF + dA = 0 \quad (4)$$

Cînd sistemul execută lucrare mecanică exterioară $dA > 0$, $dF < 0$; funcția F descrește în acest caz și variația ei este o măsură a lucrării mecanice exterioare. Helmholtz a numit-o energie liberă. Cînd procesul este nereversibil, avem

$$dF + dA < 0$$

adică variația dF în valoare absolută este, pentru $dA > 0$,

$$|dF| > dA \quad (5)$$

adică energia liberă descrește la procesele nereversibile mai mult decît valoarea lui dA . În cazul cînd se execută din exterior lucrare mecanică, $dA < 0$ și relația (5) arată că

$$dF < |dA|$$

Putem scrie (2) sub forma

$$U = F + TS$$

Din U , numai partea F se poate transforma în lucrare mecanică exterioară, pe cînd TS nu. De aceea, TS a primit numele de energie legată (neutilizabilă)¹. Energia liberă

$$F = U - TS$$

se poate calcula la gazele perfecte. Încălzind de exemplu o moleculă-gr. de gaz perfect de la T_1 la T_2 , avem

¹ Vezi încă Gibbs, Transaction Connecticut. Acad. III 78 (1875); Massieu, Journal de physique 6, 216 (1877); Detalii în Leduc, *Thermodynamique*, pag. 237 și următoarele, unde e citat și Duhem, care numește funcția F potențial termodinamic sub volum constant.

$$U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1)$$

și din

$$dU = C_V dT$$

avem

$$U = C_V T + \text{constantă} = C_V T + K_2$$

În același timp,

$$S = C_V \log T + R \log V + K_1$$

așa încît

$$F = U - TS = C_V T - TC_V \log T - RT \log V - K_1 T + K_2$$

Expresiunea aceasta se poate întrebuița imediat. Pentru un proces izoterm, avem

$$dF = -RT \frac{dV}{V} \leq -dA$$

Dar $dA = p dV$; atunci

$$-RT \frac{dV}{V} \leq -p dV$$

și dacă procesul este reversibil, avem

$$RT \frac{dV}{V} = p dV$$

ceea ce conduce la $pV = RT$. Dacă comprimăm în chip nereversibil un gaz, lucrarea mecanică exterioară - dA este mai mare decît

$$-RT \frac{dV}{V}$$

Să considerăm formula

$$Q = A + U$$

pe care o scriem

$$A = -U + Q \quad (6)$$

Din

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

scoatem

$$Q = T \frac{dA}{dT}$$

și formula (6) trece în

$$A = -U + T \frac{dA}{dT} \quad (7)$$

Pentru procese reversibile, variațiile lui A și F sînt egale și de semne contrare,

$$F = -A$$

Atunci

$$\frac{dF}{dT} = -\frac{dA}{dT}$$

și (7) devine

$$-F = -U - T \frac{dF}{dT}$$

sau

$$F = U + T \frac{dF}{dT}$$

care e cunoscuta formulă a lui Helmholtz. Să comparăm acum formulele

$$A = -U + T \frac{dA}{dT}$$

cu

$$-F = -U + TS$$

ținînd samă de relația $A = -F$. Se vede ușor că pentru procesele izoterme avem

$$S = \frac{dA}{dT} \quad (8)$$

ceea ce se deduce ușor și din

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

căci pentru procesele izoterme avem

$$S = \frac{Q}{T} = \frac{dA}{dT}$$

Vom avea ocazia să utilizăm mai târziu formula (8), care arată variația lui A cu temperatura, după cum

$$\frac{dQ}{dT} = \sum C$$

arată variația căldurii de reacție Q cu temperatura.

Procese izoterme și izobare

Considerăm cazul cînd atît $T = \text{constantă}$, cît și $p = \text{constantă}$. Lucrarea mecanică executată de sistem contra presiunii exterioare p este dată de

$$A = p(V_B - V_A)$$

Atunci relația (1) trece în

$$U_B - U_A - T(S_B - S_A) + p(V_B - V_A) \leq 0 \quad (9)$$

Considerăm funcția

$$\Phi = U - TS + pV$$

Această funcțiune fu denumită de Duhem potențial termodinamic. De dînsul s'au servit Duhem, Gibbs, Roozeboom etc. pentru a putea studia teoretic numeroase fenomene. Pentru procesele izoterme și izobare, potențialul termodinamic poate numai să descrească

$$\Phi_B - \Phi_A \leq 0$$

Felul cum această funcție poate fi utilizată în rezolvirea unor probleme se vede în *Theoretische Physik* a lui Christiansen.

Max Planck consideră funcțiunea

$$\Psi = \frac{\Phi}{T} = S - \frac{U + pV}{T}$$

în tratarea a numeroase probleme de fizică și chimie. Trimetem pe cititori la cartea lui Planck, *Thermodynamik*. De asemenea, trimitem la *Lehrbuch der Thermochemie und der Thermodynamik* a lui Otto Sackur, pentru detalii relativ la modul de întrebuințare a funcțiunii F .

Entropia și probabilitatea unei stări

În *Teoria cinetică* ne-am ocupat cu definiția probabilității ca să se producă un fenomen și am făcut într-o largă măsură aplicații ale acestei noțiuni. Tot acolo am amintit de teorema probabilităților compuse.

Dacă revenim la cazul persoanei care a tras 100 de lovituri într'o țintă¹, vedem că, de exemplu, între 10-15 cm au fost 18 lovituri din cele 100. Probabilitatea ca o lovitură să cadă în intervalul 10-15 cm este deci

$$\frac{18}{100} = 0,18$$

Cînd trăgaciul dibaci trage un foc, lovitura nu cade numaidecît în intervalul 10-15 cm, ci poate să cadă și în alte intervale. Cu o lovitură nu realizează așa valoarea 0,18 a probabilității, ci pentru a o realiza, trebuie mai multe lovituri. Cu cît probabilitatea unui fenomen este mai mare, cu atît el se întîmplă mai des și pentru cazul unei probabilități egale cu 1 însemnă că fenomenul are loc cu siguranță. Dacă probabilitatea ca o lovitură de pistol să cadă între 10-15 cm ar fi fost 1, asta însemnă că toate cele 100 de lovituri cad între 10-15 cm și deci avem siguranța fenomenului.

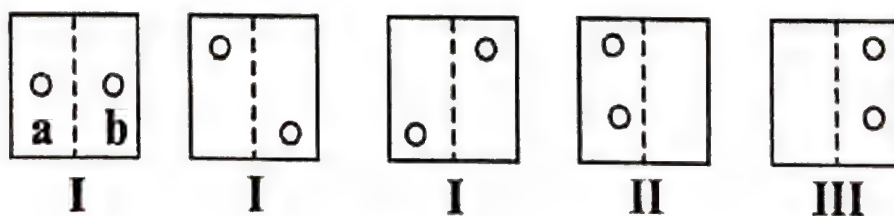


Fig. 24

¹ Pag. 74 și 75, *Teoria cinetică*.

Boltzmann a aplicat noțiunea de probabilitate la problema următoare: într'un spațiu cu două compartimente, se mișcă două molecule de gaz a și b (fig. 24). Să ni închipuim că fotografiem la intervale scurte și regulate pozițiile acestor molecule. Vom găsi așa realizate cazurile I, II și III. Vom constata că, din combinațiile posibile cu așezarea celor două molecule în cele două compartimente, se realizează mai des cazurile I, mai rar II sau III. Dacă am face cîțul dintre numărul de fotografii corespunzătoare cazului I și numărul total, acest cîț ar reprezenta probabilitatea ca să se realizeze stările I; această probabilitate este mai mare decît a stărilor II sau III.

Boltzmann introduce așa noțiunea nouă de probabilitate de stare. În loc de două molecule, putem considera mai multe molecule mișcîndu-se în cele două compartimente. Am putea imagina diferite așezări ale acestor molecule: o dată toate în compartimentul din stînga ca în II, altădată ca în III, altădată toate moleculele răspîndite uniform în toate compartimentele ca în I. În natură, moleculele realizează cazul răspîndirii uniforme I; cazurile II și III deși posibile, prezintă o probabilitate așa de mică, încît practic sînt excluse. Dacă s'ar realiza cazurile II și III, fenomenul expansiunii gazurilor în vid ar fi reversibil. În conformitate cu cele dezvoltate mai sus, se vede că putem avea pentru fiecare stare cîte o probabilitate care diferă de la o stare la alta. Prin ce am putea caracteriza trecerea unui sistem dintr'o stare în alta? După Boltzmann, schimbările din natură se caracterizează prin aceea că un sistem se pune de la sine în mișcare, trecînd dintr-o stare unde probabilitatea este mai mică, în alta, unde probabilitatea este mai mare.

La echilibru avem probabilitatea maximă. Dar pentru procesele naturale, cari au loc de la sine, am constatat și o creștere a entropiei. Se vede deci că natura are tendința de a realiza anumite stări, are predilecție pentru anumite stări; transformările naturale - nereversibile - sînt caracterizate prin creștere de entropie și creștere de probabilitate de stare. De aceea Perrin, cu drept cuvînt, poate enunța legea a II-a și sub forma aceasta: "de la sine, un sistem nu mai poate trece prin aceeași stare". Avem așa noi forme de enunțare a legii a II-a. De aceea aceste chestiuni sînt în strînsă legătură cu problema ce am tratat-o mai înainte sub denumirea de degradarea energiei.

Am văzut că legea a II-a nu se aplică la particule mici de tot, la cari

observăm mișcarea browniană, căci energia cinetică ș'o iau aceste particule de la căldura mediului înconjurător. Iată deci un caz în care căldura absorbită se transformă total în lucrare mecanică. Pe de altă parte, la corpuri cu dimensiuni mari, transformările din natură se fac de la sine așa ca să se realizeze starea de probabilitate maximă și aceasta ar fi aceea a echilibrului termic, care ar fi, după Clausius, moartea Universului prin egalarea temperaturilor (Wärmetod).

În 1890 Poincaré a arătat că un sistem de puncte materiale, asupra căruia lucrează puteri a căror mărime atîrnă de poziția acestor puncte, trebuie să se întoarcă la starea inițială după oarecare timp¹. Această concluzie este în contradicție cu constatarea că procesele sînt nereversibile. Boltzmann caută să ridice această contradicție, arătînd că realizarea unei stări cu probabilitate mică nu-i teoretic imposibilă, dar probabilitatea e așa de mică, încît realizarea practică este exclusă. Așa dilatația unui gaz în vid, teoretic este un proces reversibil; însă pentru ca gazul să se separe de la sine într'un vas și moleculele lui să se strîngă toate numai într'o parte a vasului, ar crea o stare cu o probabilitate așa de mică, încît practic procesul n'ar putea avea loc. Așa dacă s'ar dilata în vid moleculele cuprinse într'un cmc. de aer, ar trebui un număr enorm de mii de ani, pentru ca întîmplător să se strîngă aceste molecule din nou în volumul unui cmc.; asta înșamnă că o asemenea revenire este practic imposibilă. Acesta este înțălesul legii a doua a termodinamiceii.

Dar dacă, odată cu un proces natural, crește atît entropia S , cît și probabilitatea de stare W , ar urma ca între aceste cantități să se poată stabili o relațiune. În acest scop, vom considera două sisteme I și II, cu probabilitățile W_1 și W_2 și cu entropiile S_1 și S_2 . Entropia totală a sistemului este

$$S = S_1 + S_2 \quad (1)$$

După teorema probabilităților compuse, probabilitatea ca sistemul I să existe în același timp cu sistemul II este dată de

$$W = W_1 W_2 \quad (2)$$

Cele două sisteme se schimbă, pînă ating o stare de echilibru; atît S , cît și W

¹ Müller-Pouillet, *Căldura*, pag. 756 (1907).

cresc și la echilibru trebuie să avem

$$dS = 0, \quad dW = 0 \quad (3)$$

ceea ce dă

$$dS_1 + dS_2 = 0 \quad (4)$$

$$W_2 dW_1 + W_1 dW_2 = 0$$

Din acestea deducem

$$\frac{dW_1}{W_1} = -\frac{dW_2}{W_2}$$

$$dS_1 = -dS_2$$

cari trec în

$$\frac{dW_1}{W_1} \frac{1}{dS_1} = \frac{dW_2}{W_2} \frac{1}{dS_2} = \frac{1}{k} = \text{constantă}$$

De aici

$$k \frac{dW_1}{W_1} = dS_1, \quad k \frac{dW_2}{W_2} = dS_2$$

Integrarea acestor expresii conduce la

$$S_1 = k \log W_1 + \text{constantă}$$

$$S_2 = k \log W_2 + \text{constantă}$$

sau în general, ștergînd indicii,

$$S = k \log W + C$$

unde C e o constantă universală de integrație. Prin convenție, se ia $C = 0$ și avem

$$S = k \log W$$

Aceasta este vestita formulă a lui Boltzmann. Expresiunea matematică a probabilității W o dă Boltzmann în chipul următor: considerăm n bile egale, pe care le aruncăm într-o cutie cu două dispărături; cad m bile într-o

dispărțitură și $n-m$ bile în cealaltă; avem așa o stare anumită a sistemului; dar o stare analogă o obținem, dacă schimbăm o bilă din compartimentul I cu o alta din II. Numărul de stări cari se pot realiza așa cu n bile, din care m cad în I și $n-m$ în II, este dat de numărul de combinații a n obiecte luate câte m ; acest număr este dat de expresiunea

$$W = \frac{n!}{m!(n-m)!}$$

Valoarea W a ei alcătuiește după Boltzmann probabilitatea de stare și a fost numită probabilitatea termodinamică. Această definiție a probabilității, dată de Boltzmann, se deosebește de cea obicinuită

$$L = \text{probabilitate} = \frac{a}{N} = \frac{\text{Număr de cazuri favorabile}}{\text{Numărul total al cazurilor}}$$

În definiția lui Boltzmann, se ia pentru numitor valoarea 1; probabilitățile așa definite de Boltzmann se reduc la valoarea W și sînt proporționale celor obicinuie, $W = KL$, dar au avantajul că sînt exprimate prin numere întregi. În probabilitățile obicinuie a/N avem de-a face cu fracții și valoarea cea mai mică este zero; probabilitatea termodinamică W are valoarea cea mai mică 1.

Putem generaliza aceste considerații. Aruncăm n bile egale într'o cutie cu mai multe compartimente; în compartimentul I cad n_1 , în al II-lea n_2 bile etc. Probabilitatea termodinamică W_1 ca să avem n_1 bile în primul compartiment și $n-n_1$ în celelalte este

$$W_1 = \frac{n!}{n_1!(n-n_1)!} \quad (1)$$

Din cele $n-n_1$ bile rămase, n_2 cad în compartimentul II și $n-n_1-n_2$ în rest. Probabilitatea pentru acest caz este

$$W_2 = \frac{(n-n_1)!}{n_2!(n-n_1-n_2)!} \quad (2)$$

care reprezintă numărul de combinații făcute cu $n-n_1$ bile luate câte n_2 , pentru

o așezare dată a celor n_1 bile din despărțitura I. La fiecare stare din I, avem câte W_2 stări la aranjamentul următor, așa că pentru cele W_1 stări posibile din I avem în total

$$W_1 W_2 = \frac{n!}{n_1! n_2! (n - n_1 - n_2)!} \quad (3)$$

stări cu n_1 bile în I, n_2 în II și $n - n_1 - n_2$ în rest. Expresiunea (3) pentru $W_1 W_2$ reprezintă deci probabilitatea ca să se întâmple ambele fenomene în același timp, adică să cadă n_1 bile în I și n_2 în II; această probabilitate este egală, cum vedem, cu productul $W_1 W_2$ și avem așa cu ocaziunea aceasta dată o demonstrație a teoremului probabilităților compuse.

Pentru cazul general, când din cele n obiecte n_1 cad în I, n_2 în II, n_3 în III și așa mai departe, probabilitatea termodinamică este

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (4)$$

Să dăm câteva valori numerice pentru această expresiune. Cele n obiecte să fie n molecule ale unui gaz perfect. Din teoria cinetică, știm că, din cauza ciocnirilor oblice, aceste molecule în echilibru nu au toate aceeași reperiune. Să admitem că n_1 molecule au o reperiune, n_2 alta și așa mai departe. Să considerăm cele n_1 molecule ca fiind cele n_1 obiecte căzute în despărțitura I, cele n_2 molecule ar fi n_2 obiecte căzute în II etc. Dacă moleculele ar avea reperiuni egale, în expresiunea (4) am avea $n = n_1$ și valoarea lui $W = 1$. Pentru concretizare, să luăm $n = 10$ și să admitem că am avea acum două reperiuni la molecule și anume 5 de o reperiune și 5 de alta; atunci

$$W = \frac{10!}{5!5!} = \frac{10 \cdot 9 \cdot 8 \cdot 7 \cdot 6}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5} = 252$$

Valoarea probabilității egale cu 1 pentru $n = n_1 = 10$, devine pentru cazul al doilea 252. În genere, aplicînd expresiunea

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

la repartizarea reperiunilor la moleculele unui gaz, se vede că, cu cît reperiunile se vor împărți în chip diferit la mai multe molecule, cu cît adică

n_1, n_2, n_3, \dots vor fi mai mici, cu atât W va avea valori mai mari. Probabilitatea cea mai mare o găsim la starea de mișcare cea mai dezordonată, constatare care echivalează cu o enunțare a legii a II-a a termodinamicii. În special la zero absolut încetează orice mișcare; atunci toate moleculele au reperiuni egale între dîsele și egale cu zero; valoarea lui $W = 1$ și entropia ia în acest caz valoarea

$$S = k \log W = k \log 1 = 0$$

Aplicarea formulei $S = k \log W$ la gazele perfecte

Pentru un gaz ideal monoatomic, admitem că moleculele pot avea reperiunile cuprinse între $-\infty$ și $+\infty$. Se pun atunci problemele următoare:

1. Care este legea de distribuire a reperiunilor pe direcția unei axe?
2. Care este expresiunea entropiei unui gaz perfect?
3. Care este relațiunea fundamentală între presiunea p , volumul V și temperatura T la un gaz perfect? Pentru întrebuințarea formulei

$$W = \frac{n!}{n_1! n_2! \dots} \quad (5)$$

se aplică logaritmi naturali; avem

$$\log W = \log n! - \log n_1 - \log n_2 - \dots$$

Pentru calcularea logaritmului unei factoriale, se aplică formula lui Stirling

$$n! = \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad (6)$$

ceea ce dă

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

Detaliile calculului se pot vedea în articolul lui Sackur¹.

Să considerăm toate N moleculele cari se găsesc într-o moleculă-gr. de gaz perfect; n_1 din ele au reperiunea u_1 , n_2 au u_2 etc. Avem

$$N = n_1 + n_2 + \dots = \sum n \quad (7)$$

¹ O. Sakur, Annalen der Physik 36, pag. 958; Clemens Schaefer, *Theoretische Physik* II, 445 (1921).

Energia lor este

$$U = \frac{m}{2} \sum n u^2 \quad (8)$$

iar probabilitatea de stare

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} \quad (9)$$

Entropia este dată de

$$S = k \log W = k \log N! - k \log n_1! - k \log n_2! - \dots$$

Ținând samă de formula lui Stirling, avem

$$\log n! = n(\log n - 1)$$

Deoarece $\sum n = N$ și $k \log N!$ sînt constante, avem

$$S = \text{constantă} - k \sum n \log n \quad (10)$$

Cînd repeciunile se repartizează la un număr mic de grupări de molecule cu repeciuni egale, probabilitatea W e mică, deci și S e mic. De la sine gazul trece spre starea cu mișcarea cea mai dezordonată; numărul n variază atunci la temperatură și volum constant, iar Σ poate fi calculată ca o integrală. În aceste transformări, singura variabilă este atunci numai n și pentru echilibru trebuie să avem

$$dS = 0, dN = 0 \text{ și } dU = 0$$

Asta înseamnă că

$$d \sum n \log n = \sum dn (\log n + 1) = 0 \quad (11)$$

$$dN = \sum dn = 0 \quad (12)$$

$$\sum u^2 dn = 0 \quad (13)$$

Ținând samă de (12), relația (11) trece în

$$\sum dn \log n = 0 \quad (14)$$

Aplicăm relațiilor (13) și (14) metoda lui Bézout; înmulțim pe (13) cu o constantă β și adunăm pe (14); obținem

$$\sum (\log n + \beta u^2) dn = 0 \quad (15)$$

care trebuie satisfăcută odată cu $\sum dn = 0$; pentru asta trebuie ca

$$\log n + \beta u^2 = \text{constantă} = \log \alpha$$

ceea ce conduce la

$$n = \alpha \exp(-\beta u^2)$$

care arată că legea de distribuire a reperiunilor pe o direcție este aceea a lui Maxwell.

Indicații elementare și necomplete asupra calculului avem în Müller-Pouillet¹. Dăm aici numai rezultatele.

1. Legea de distribuire a reperiunilor este cea a lui Maxwell,

$$f(u)du = A \exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right) du$$

α fiind reperiunea cea mai probabilă.

2. Entropia unui gaz perfect este

$$S = C_v \log T + R \log V + \text{constantă}$$

3. Avem

$$pV = RT$$

În aceste expresiuni, $R = kN$, unde k e constanta din formula lui Boltzmann,

$$S = k \log W$$

iar N e constanta lui Avogadro. Expresiunea de la punctul 2 arată că, pentru $T = 0$, entropia unui gaz perfect ar deveni egală cu $-\infty$. Știm însă că nu putem atinge zero absolut și că la această temperatură n'am putea avea corpuri în stare gazoasă, ci toate devin solide. De altfel s'a pus și problema dacă la temperaturi joase gazurile ideale nu se abat de la legile fundamentale

$$pV = RT$$

și

$$U = C_v T$$

¹ *Căldura*, pag. 760-763 (1907).

Din felul cum am dezvoltat diferitele probleme în capitolele precedente, reiese puternica personalitate a lui Boltzmann și rolul jucat de dînsul în dezvoltarea filozofiei științifice din ultimile decenii. El a contribuit la stabilirea unei concepții mecanice a universului, după care natura tinde să realizeze stări din ce în ce mai probabile; o întoarcere la o stare anterioară după această concepție nu-i imposibilă, dar trebuie să treacă multe, multe trilioane de ani, ca să se poată realiza cîndva; asta înseamnă că practic aceasta e imposibilă, ceea ce e o exprimare a nereversibilității proceselor naturale. Metoda aceasta de a trata diferitele probleme, aplicînd calculul probabilităților la sisteme alcătuite dintr'un mare număr de molecule, constituie mecanica statistică¹.

Calculul la gazele perfecte; entropia, valoarea $pV = RT$

Deoarece am stabilit că legea de distribuire a reperiunilor este legea lui Maxwell, putem pleca de la valorile stabilite în teoria cinetică. Dacă u e componenta reperiunii c pe axa x , avem

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right) du$$

ca valoarea a probabilității ca o moleculă să aibă reperiunea cuprinsă între u și $u + du$. Pentru celelalte două axe, avem expresii analoge

$$\frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) dv \quad \text{și} \quad \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{w^2}{\alpha^2}\right) dw$$

Pentru ca o moleculă să aibă reperiunea c și în același timp componenta u pe x , v pe y și w pe z , probabilitatea este

$$\frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{u^2}{\alpha^2}\right) \exp\left(-\frac{v^2}{\alpha^2}\right) \exp\left(-\frac{w^2}{\alpha^2}\right) dudvdw = \frac{1}{\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) dudvdw$$

Dacă $N_1 = \frac{N}{V}$ e numărul de molecule pe cmc., atunci numărul de molecule

¹ Vezi cartea citată a lui Clemens Schaefer, pag. 546 (1921); Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 287 și 808 (1921).

dintr'un volum elementar $\Delta V = dxdydz$, cari au reperiunea cuprinsă între c și $c+dc$ este

$$n = N_1 dxdydz \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) dudvdw \quad (1)$$

Notînd, pentru prescurtare, $d\sigma = dudvdwdxdydz$, avem

$$n \log n = \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \left[\log\left(\frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\right) d\sigma + d\sigma \log d\sigma \right]$$

Însă $d\sigma$ e infinit de mic; pentru $d\sigma=0$, avem $d\sigma \log d\sigma=0$. Din expresiunea precedentă considerăm întîi numai

$$n \log n = \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \log\left(\frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right)\right) d\sigma \quad (2)$$

Entropia gazului perfect este

$$S = C - k \sum n \log n = C - k \int \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \left(\log \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2} \right) d\sigma \quad (3)$$

Integrala va trebui întinsă asupra întregului volum, iar pentru c de la zero la infinit. Avem deci

$$S = C - k \frac{N_1}{\sqrt{\pi^3}} \int \frac{1}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \left(\log \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2} \right) dudvdw \iiint dxdydz \quad (4)$$

Integrala triplă dă volumul V ; avem apoi $N_1 = \frac{N}{V}$; expresiunea (4) devine

$$S = C - \frac{N}{V} \frac{V}{\sqrt{\pi^3}} k \int \frac{1}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \left(\log \frac{N}{V \alpha^3 \sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2} \right) dudvdw \quad (5)$$

Terminii care se raportează la un c dat se grupează la un loc și avem

$$S = C - \frac{kN}{\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty \frac{4\pi c^2}{\alpha^3} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) \left(\log \frac{N}{V \alpha^3 \sqrt{\pi^3}} - \frac{c^2}{\alpha^2} \right) dc \quad (6)$$

Calculul lui S se reduce deci la acel a două integrale

$$a. M = \frac{4kN}{\sqrt{\pi}} \log \frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty \frac{c^2}{\alpha^2} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) d\frac{c}{\alpha} = \frac{4kN}{\sqrt{\pi}} \log \frac{N}{V\alpha\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx$$

Dar

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{\sqrt{\pi}}{4}$$

deci

$$\frac{4kN}{\sqrt{\pi}} \log \frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}} \int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = kN \log \frac{N}{V\alpha^3\sqrt{\pi^3}}$$

Dezvoltînd-o, avem

$$kN \left(\log \frac{N}{\sqrt{\pi^3}} - \log V - \log \alpha^3 \right) = kN \log \frac{N}{\sqrt{\pi^3}} - kN \log V - 3kN \log \alpha$$

Notînd cu o constantă

$$K_1 = kN \log \frac{N}{\sqrt{\pi^3}}$$

avem

$$M = K_1 - kN \log V - 3kN \log \alpha$$

$$b. D = \frac{4kN}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{c^4}{\alpha^4} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) dc = \frac{4kN}{\sqrt{\pi}} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} = \frac{3}{2} kN = K_2$$

Se vede că D e o constantă, pe care o notăm cu K_2 . În definitiv,

$$S = C - M + D = C + K_2 - K_1 + kN \log V + 3kN \log \alpha$$

Deoarece $C + K_2 - K_1$ e o constantă, o notăm cu C_1 și avem

$$S = 3kN \log \alpha + kN \log V + C_1 \quad (7)$$

Pentru că avem valoarea completă a lui S , trebuie la (3) să mai adăugăm

$$k \int \frac{N_1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) d\sigma \log d\sigma = -k \int \frac{N}{V} \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}} \exp\left(-\frac{c^2}{\alpha^2}\right) d\sigma$$

căci limita lui $d\sigma \log d\sigma$ pentru $d\sigma=0$ este $-d\sigma=0$. Valoarea acestei integrale se reduce la o constantă, care intră deci în valoarea lui C_1 . Dar energia internă U este dată de

$$U = Nm \frac{c^2}{2} = \frac{3}{2} Nm \frac{\alpha^2}{2}$$

Atunci

$$\log U = \log \frac{3}{4} Nm + \log \alpha^2 = \log \frac{3}{4} Nm + 2 \log \alpha \quad (8)$$

Din (8) scoatem valoarea expresiunii $\log \alpha$, pe care o introducem în (7).

Avem

$$S = 3kN \left(\frac{\log U}{2} - \frac{1}{2} \log \frac{3}{4} Nm \right) + kN \log V + C_1 \quad (9)$$

$$S = \frac{3}{2} kN \log U + kN \log V + C_1 - \frac{3kN}{2} \log \frac{3}{4} Nm \quad (10)$$

Notînd cu C_2 constantele, avem

$$S = \frac{3}{2} kN \log U + kN \log V + C_2 \quad (11)$$

Dăm unui gaz perfect căldura dQ ; avem

$$dQ = dU + pdV$$

Se ştie că atît

$$dU = dQ - pdV$$

cît şi

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (12)$$

sînt diferenţiale exacte, pentru procese reversibile. Alegem variabilele T şi V ; avem

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad (13)$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \quad (14)$$

Ținând samă de (12) avem

$$\frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial V} dV \right) - p dV \quad (15)$$

Egalînd coeficienții lui dT și dV , obținem

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} \quad (16)$$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right)$$

Derivarea lui (11) dă

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{U} \frac{\partial U}{\partial T} \quad (17)$$

pentru V constant. Ținând samă și de (16), avem

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} \frac{kN}{U} \frac{\partial U}{\partial T}$$

de unde

$$U = \frac{3}{2} kNT \quad (18)$$

Punem $kN = R$; atunci

$$U = \frac{3}{2} RT$$

adică U e funcție numai de T ; atunci

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

Pentru $T = \text{constantă}$ avem din (11)

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{kN}{V} \quad (19)$$

Din (16) și (19) avem

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} + p \right) = \frac{kN}{V}$$

care trece în

$$pV = kNT = RT$$

dacă considerăm

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0$$

În sfârșit, din (18) avem

$$\log U = \log \frac{3}{2} kN + \log T$$

Introducem această valoare în (11), în care facem $kN = R$; avem

$$S = \frac{3}{2} R \log T + R \log V + C_2 + \frac{3}{2} R \log \frac{3}{2} R$$

Dar la gazurile perfecte

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v = \frac{3}{2} R$$

Atunci, în definitiv

$$S = C_v \log T + R \log V + \text{constantă.}$$

Se vede că plecând de la $S = k \log W$, ajungem să formulăm la gazurile perfecte expresiunea $pV = RT$, apoi valoarea entropiei și să demonstrăm că legea de repartiție a reperiunilor este aceea a lui Maxwell.

Legea de împărțire a energiei

Am arătat¹ că la aceeași temperatură forțele vii mijlocii ale moleculelor diferitelor gaze ideale sînt egale și că, dacă se amestecă două gaze de aceeași temperatură, această împrejurare nu are nici o influență asupra valorii forțelor vii mijlocii ale lor. Se zice că cele două gaze sînt în echilibru termodinamic. O consecință imediată a acestei constatări era legea lui Avogadro. Cu ajutorul ei, am putut formula teoria mișcării browniene a soluțiilor din punct de vedere cinetic. Pentru o moleculă-gr. de gaz perfect, avem

$$pV = RT = \frac{2}{3} N \frac{mc^2}{2}$$

împărțind prin $N =$ constanta lui Avogadro, obținem, ca valoare a forței vii mijlocii moleculare la o temperatură T , expresiunea

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N} = LT$$

punînd

$$\frac{3}{2} \frac{R}{N} = L$$

În gaze, moleculele se mișcă în toate direcțiile; proiectînd reperiunea unei molecule pe cele 3 axe, avem

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

ceea ce dă pentru forța vie mijlocie a tuturor moleculelor gazurilor valoarea

$$\sum \frac{mc^2}{2} = \sum \frac{mu^2}{2} + \sum \frac{mv^2}{2} + \sum \frac{mw^2}{2}$$

Forța vie totală se compune așa din 3 părți, fiecare din acestea referindu-se la cîte o direcție paralelă cu a axelor de coordonate rectangulare. Proprietățile gazurilor sînt însă aceleași, oricare ar fi direcția. Atunci trebuie să avem

$$\sum \frac{mu^2}{2} = \sum \frac{mv^2}{2} = \sum \frac{mw^2}{2} = \frac{1}{3} \sum \frac{mc^2}{2} = \frac{NLT}{3} = \frac{RT}{2}$$

adică energia se împarte egal pe cele 3 direcții. Deoarece o moleculă de gaz se poate mișca cu aceeași ușurință pe oricare din cele 3 direcții, se zice că ea are 3 grade de libertate și se vede că, pentru acest caz, la fiecare grad de libertate avem aceeași energie, egală cu 1/3 din energia totală.

¹ În *Teoria cinetică*, la pag. 60.

Dar dacă o moleculă nu se poate mișca liber în toate direcțiile, ea ar fi limitată și în ce privește schimbul de energie cu alte molecule. Să ni închipuim, de exemplu, că o moleculă s'ar putea mișca numai pe o direcție; ea ar putea da și primi ciocniri numai pe această direcție și echilibrul termodinamic, pentru această direcție, s'ar reduce la egalarea forțelor vii corespunzătoare acestei direcții. Acesta e cazul unei molecule care ar oscila de o parte și de alta a unei poziții de echilibru, cum se întâmplă la corpurile solide. Dacă corpul solid stă în echilibru termodinamic cu un gaz, atunci moleculele, cari se pot mișca într-o direcție, au numai un grad de libertate și la echilibrul termodinamic se egalează forțele vii ale gazului și solidului numai pe această direcție, așa că pentru fiecare grad de libertate avem aceeași forță vie. Boltzmann și Maxwell au generalizat această lege, întinzând-o și la cazul corpurilor în rotație. Pentru un grad de libertate și un grad de temperatură, valoarea energiei este pentru mol. gr.

$$\frac{R}{2} \frac{T}{T} = \frac{R}{2}$$

Concluziile ce se scot din această generalizare sînt în bună măsură confirmate de experiență. La un gaz monoatomic, avem pentru cele 3 grade de libertate valoarea

$$C_V = \frac{3}{2}R = 3 \text{ cal.}, C_P = \frac{5}{2}R \text{ și } \frac{C_P}{C_V} = 1,67$$

De fapt, căldura specifică C_V la vapori de mercur, la argon etc. este circa 3, iar $\frac{C_P}{C_V} = 1,67$. Atomii nu au deci mișcări de rotație.

Pentru un gaz biatomic, cum ar fi molecula O_2 , putem admite că cei doi atomi sînt legați unul de altul în chip invariabil. Atunci molecula nu se poate învîrți în jurul unei axe, care coincide cu linia de legătură, pentru că nici atomii nu se pot învîrți în jurul acestei axe; dar molecula se poate învîrți în jurul a două axe perpendiculare între dîsele și perpendiculare pe linia de unire. În total, o asemenea moleculă are atunci 5 grade de libertate și

$$C_V = \frac{5}{2}R = 4,963 \text{ cal.}, \text{ iar } C_P = \frac{7}{2}R = 6,95 \text{ cal.}; \frac{C_P}{C_V} = \frac{6,95}{4,96} = 1,4$$

De fapt, întîlnim valori apropiate nu numai la O_2 , ci și la N_2 , H_2 , CO și HCl .

La o moleculă triatomică cu atomii uniți solid, putem avea 3 axe de rotație, ca la orice corp solid; pe lângă cele 3 grade de libertate de translație avem acum încă 3 datorite rotațiilor; deci

$$C_v = \frac{6}{2}R = 5,955 \text{ cal.}, C_p = \frac{8}{2}R = 7,94 \text{ cal. și } \frac{C_p}{C_v} = 1,333$$

cum e cazul la CO_2 , vapori de H_2O etc. Există însă și fapte cari contrazic asemenea calcule. Teoria repartiției energiei după gradele de libertate, numită și legea equipartiției energiei, se datorează lui Maxwell, Boltzmann și Gibbs.

Căldura specifică a corpurilor solide. Teoria quantelor

În privința căldurii specifice la corpurile solide, cunoaștem legea lui Dulong și Petit, după care căldura atomică e o cantitate constantă

$$Ac = 6$$

și încercarea de a întinde legea la corpurile compuse în stare solidă (Kopp, Regnault, Woestyn). Din punct de vedere teoretic, chestiunea fu studiată de Boltzmann. În corpurile solide, admitem că atomii ori părți de atomi se mișcă circular în jurul unor centre fixe, din cari pornesc puterile de atracție. O asemenea mișcare circulară într'un plan echivalează, cum știm, cu două mișcări oscilatoare perpendiculare. Atunci putem admite că forța de atracție este proporțională cu distanța Ar . Pe de altă parte, dacă în mișcarea circulară reperiunea este u , forța centripetă, la distanța ρ de centru, este egală cu $\frac{mu^2}{\rho}$; deoarece forța centripetă este identică cu cea centrală de atracție, avem pentru $r = \rho$

$$\frac{mu^2}{\rho} = A\rho$$

sau

$$\frac{mu^2}{2} = \frac{A\rho^2}{2} \quad (1)$$

Părțile cari oscilează se numesc oscilatori. Puterea care atrage un asemenea oscilator, aflător la distanța r , este Ar ; dacă oscilatorul se îndepărtează cu dr , lucrarea mecanică executată contra lui Ar este $Ar dr$ și, pentru a duce oscilatorul de la centru la $r = \rho$, lucrarea mecanică executată este

$$\int_0^{\rho} A \rho d\rho = \frac{A \rho^2}{2} \quad (2)$$

Această lucrare mecanică necesită o energie absorbită, care se păstrează în sistem ca energie potențială. La un corp solid, energia oscilatorilor este de două feluri: actuală, $\frac{mu^2}{2}$, și potențială, $\frac{A\rho^2}{2}$; relația (1) arată că aceste două feluri de energii sînt egale; atunci energia totală a unui oscilator este

$$\frac{mu^2}{2} + \frac{A\rho^2}{2} = mu^2 \quad (3)$$

adică este îndoitul energiei cinetice.

Pe o direcție dată, cînd corpul solid e în echilibru termodinamic cu un gaz, avem pentru 1° ca energie actuală a unui atom gr. valoarea $R/2$, iar pentru energia totală R ; pentru cele 3 direcții în cari se pot mișca oscilatorii, valoarea energiei pentru 1° va fi deci $3R = 6 \text{ cal}$. În modul acesta, Boltzmann explică legea lui Dulong și Petit. Cum știm, legea se aplică cu atît mai bine, cu cît temperatura e mai înaltă. La temperaturi joase, căldurile atomice ale corpurilor solide scad simțitor, apropiindu-se de zero. Tabloul următor (Vigneron, pag. 171, anul 1924) arată acest lucru.

T °K	Al	C	Cu	Pb	Si	Ag	Na
20	0,07	0,00	0,11	2,62	0,03	0,39	-
60	1,43	0,018	1,90	5,45	0,68	3,37	4,01
100	3,01	0,084	3,94	5,86	1,78	4,76	5,27
140	4,12	0,222	4,93	5,96	2,60	5,37	5,83

Explicația lui Boltzmann nu mai este satisfăcătoare, ci pentru a explica variațiile acestea ale căldurii atomice, Einstein se folosește de teoria dată de Planck, numită teoria quantelor. Pentru a expune această teorie, vom căuta întîi să găsim legea după care se face distribuirea energiei la oscilatorii din corpurile solide. Vom urma în acest scop drumul indicat de Maxwell la gazuri¹. Acolo e vorba numai de energia actuală; la oscilatorii dintr'un plan

¹ Teoria cinetică, pag. 90-81.

avem a face cu energia totală, care este, cum am văzut mai sus, de două ori mai mare decât cea actuală.

Notăm cu E energia totală a unui oscilator în plan. Componentele ei pe cele trei axe fiind E_1 , E_2 și E_3 , avem

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \quad (1)$$

Admitem că probabilitatea ca o moleculă să aibă energia E_1 pe o direcție este funcție numai de E_1 și deci este dată de

$$f(E_1)dE_1$$

Din cauza simetriei mișcărilor, avem aceeași funcție și pentru celelalte două axe. Probabilitatea ca o moleculă să aibă, în același timp, energia E_1 pe axa x , E_2 pe y și E_3 pe z este dată de

$$f(E_1)f(E_2)f(E_3)dE_1dE_2dE_3 = LdE_1dE_2dE_3$$

L e o cantitate constantă, independentă de direcție; pentru un E dat, avem atunci

$$L = f(E_1)f(E_2)f(E_3) = \text{constant} \quad (2)$$

Diferențierea lui (1) și (2) conduce la

$$dE = dE_1 + dE_2 + dE_3 = 0 \quad (3)$$

și

$$f'(E_1)f(E_2)f(E_3)dE_1 + f'(E_2)f(E_1)f(E_3)dE_2 + f'(E_3)f(E_1)f(E_2)dE_3 = 0 \quad (4)$$

ceea ce se poate încă scrie

$$\frac{f'(E_1)}{f(E_1)}dE_1 + \frac{f'(E_2)}{f(E_2)}dE_2 + \frac{f'(E_3)}{f(E_3)}dE_3 = 0 \quad (5)$$

Înmulțim (3) cu o constantă λ și adunăm rezultatul obținut cu (5) (metoda Bézout).

$$\left(\frac{f'(E_1)}{f(E_1)} + \lambda \right) dE_1 + \left(\frac{f'(E_2)}{f(E_2)} + \lambda \right) dE_2 + \left(\frac{f'(E_3)}{f(E_3)} + \lambda \right) dE_3 = 0$$

Expresiunea aceasta trebuie să fie satisfăcută oricare ar fi dE_1 , dE_2 , ...; atunci

$$\left(\frac{f'(E_1)}{f(E_1)} + \lambda \right) = \left(\frac{f'(E_2)}{f(E_2)} + \lambda \right) = \left(\frac{f'(E_3)}{f(E_3)} + \lambda \right) = 0$$

sau

$$\frac{f'(E_1)}{f(E_1)} dE_1 = -\lambda dE_1$$

Integrarea acestei expresiuni conduce la

$$\log f(E_1) = -\lambda E_1 + \log \alpha$$

notînd cu $\log \alpha$ constanta de integrare. Dar atunci

$$f(E_1) = \alpha \exp(-\lambda E_1)$$

Tot așa,

$$f(E_2) = \alpha \exp(-\lambda E_2)$$

adică probabilitatea ca un oscilator să aibă într'un plan energia E este dată de formula

$$A \exp(-\lambda E) dE$$

unde A și λ sînt constante, cari urmează să fie determinate. Numărul oscilatorilor cari au energia E pentru o mol. gr. este

$$a = NA \exp(-\lambda E) dE$$

unde N este constanta lui Avogadro; energia acestor a oscilatori este deci

$$aE = NAE \exp(-\lambda E) dE$$

și energia totală a celor N oscilatori este

$$W = \sum_0^{\infty} A N E \exp(-\lambda E) dE \quad (6)$$

iar numărul lor este

$$N = \sum_0^{\infty} A N \exp(-\lambda E) dE \quad (7)$$

Calcularea sumelor din (6) și (7) se poate face admițând mai întâi că variația de energie de la o moleculă la alta se face în chip continuu, așa că se pot absorbi ori emite orice cantități de energie, oricât de mici. Atunci sumele devin integrale și avem astfel

$$W = \int_0^{\infty} ANE \exp(-\lambda E) dE$$

și

$$N = \int_0^{\infty} AN \exp(-\lambda E) dE$$

Pentru un oscilator atunci, energia mijlocie este

$$W_1 = \frac{W}{N} = \frac{\int_0^{\infty} E \exp(-\lambda E) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\lambda E) dE}$$

Avem

$$\int E \exp(-\lambda E) dE = \frac{1}{\lambda} \int E \exp(-\lambda E) d\lambda E = \frac{1}{\lambda} \int E d(-\exp(-\lambda E))$$

Integrarea prin părți dă

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} E d(-\exp(-\lambda E)) = \frac{1}{\lambda} (-E \exp(-\lambda E))_0^{\infty} + \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} \exp(-\lambda E) dE = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} \exp(-\lambda E) dE$$

ceea ce dă pentru W_1 valoarea

$$W_1 = \frac{1}{\lambda} \frac{\int_0^{\infty} \exp(-\lambda E) dE}{\int_0^{\infty} \exp(-\lambda E) dE} = \frac{1}{\lambda}$$

Pentru N oscilatori într'un atom gr. avem, pentru un plan

$$W' = NW_1 = \frac{N}{\lambda}$$

și pentru cele 3 planuri

$$W = 3NW_1 = \frac{3N}{\lambda}$$

Pentru determinarea valorii lui λ , considerăm faptul că la temperaturi mai înalte decât cea ordinară se aplică legea lui Dulong și Petit; atunci, după Boltzmann, avem

$$W = 3RT$$

și prin urmare

$$\frac{3N}{\lambda} = 3RT$$

ceea ce dă pentru λ valoarea

$$\lambda = \frac{N}{RT} \quad (8)$$

Aceasta înseamnă că probabilitatea ca o moleculă să aibă energia între E și $E + dE$ este dată de

$$A \exp\left(-\frac{NE}{RT}\right) dE \quad (9)$$

care este legea de repartiție utilizată de Einstein pentru energia oscilatorilor din corpurile solide. Metoda aceasta pentru determinarea constantei λ a putut să fie întrebuințată, căci ea conține considerațiile lui Boltzmann, cari se razămă pe variația continuă a energiei.

Dar am văzut că pentru temperaturi joase experiența contrazice concluziile lui Boltzmann. Einstein ia ca punct de plecare teoria lui Planck și admite atunci că variațiile de energie nu se fac în chip continuu, ci că un oscilator poate absorbi energia sub forma unor cantități fixe, numite quante de energie. Așa dacă notăm cu ε o asemenea cantitate fixă de energie, oscilatorul poate absorbi ori ε , ori 2ε , ori 3ε etc. Și tot așa, poate emite numai ε ori 2ε , 3ε etc. Întocmai după cum materia când intră în reacții chimice se combină prin quante de materie ori atomi. Ipoteza aceasta introdusă de Planck în știință e cunoscută sub numele de teoria quantelor. Introducerea ei în știință înseamnă întinderea ipotezei atomice la energie. La început, Planck a admis că atât

emisiunea, cît și absorbirea de energie se face prin quante. Mai tîrziu, el a arătat că putem să ne dăm samă de fenomene, admițînd că numai emisiunea se face discontinuu, pe cînd absorbțiunea poate să se facă în chip continuu.

Utilizînd deci ipoteza lui Planck, Einstein arată că calcularea sumelor (6) și (7) nu se mai poate face prin integrale, ci trebuie să admitem că repartiția energiilor se face prin quante; moleculele au energiile

$$0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \text{ etc.}$$

Atunci

$$dE = \varepsilon$$

În acest caz,

$$W_1 = \frac{\sum A E N e^{-\lambda E} dE}{\sum A N e^{-\lambda E} dE} = \frac{\sum E e^{-\lambda E} dE}{\sum e^{-\lambda E} dE}$$

devine

$$W_1 = \frac{\varepsilon e^{-\lambda \varepsilon} \varepsilon + 2\varepsilon e^{-2\lambda \varepsilon} \varepsilon + 3\varepsilon e^{-3\lambda \varepsilon} \varepsilon + \dots}{\varepsilon + e^{-\lambda \varepsilon} \varepsilon + e^{-2\lambda \varepsilon} \varepsilon + e^{-3\lambda \varepsilon} \varepsilon + \dots}$$

sau

$$W_1 = \varepsilon e^{-\lambda \varepsilon} \frac{1 + 2e^{-\lambda \varepsilon} + 3e^{-2\lambda \varepsilon} + \dots}{1 + e^{-\lambda \varepsilon} + e^{-2\lambda \varepsilon} + \dots} = \varepsilon e^{-\lambda \varepsilon} (1 + e^{-\lambda \varepsilon} + e^{-2\lambda \varepsilon} + \dots)$$

sau încă

$$W_1 = \varepsilon e^{-\lambda \varepsilon} \frac{1}{1 - e^{-\lambda \varepsilon}} = \frac{\varepsilon}{e^{\lambda \varepsilon} - 1}$$

Cu

$$\lambda = \frac{N}{RT}$$

avem

$$W_1 = - \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{N\varepsilon}{RT}\right) - 1}$$

După Planck, quanta de energie ε atâră de frecvența ν , avem

$$\varepsilon = h\nu$$

unde h este cunoscuta constantă a lui Planck; Einstein pune

$$\frac{N\varepsilon}{RT} = \frac{\beta\nu}{T}$$

ceea ce dă

$$\varepsilon = \frac{\beta R}{N} \nu$$

Cu această notație, avem pentru energia unui oscilator într'un plan

$$W_1 = \frac{R}{N} \frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1}$$

iar pentru 3 planuri

$$W'_1 = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1}$$

ceea ce dă pentru un atom gr. sau N oscilatori o energie

$$E = NW'_1 = 3R \frac{\beta\nu}{\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1} \quad (10)$$

Căldura specifică este

$$C = \frac{dE}{dT} = 3R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1\right)^2} \quad (11)$$

Această expresiune devine zero pentru $T = 0$ și atinge limita $3R$ pentru $T = \infty$. Formula (10) poate fi obținută din considerații statistice, introducând noțiunea de quante de energie, ε^1 . Considerăm un atom gr. de element solid la 0°

¹ Grimsehl, *Fizica*, pag. 526 (1921).

absolut. Dăm substanței energia E sub formă de P quante pe o direcție

$$E = P\varepsilon$$

Cele P quante se repartizează între cei N oscilatori, așa ca să avem mișcarea cea mai dezordonată, adică starea cea mai probabilă. Dacă cele P quante s'ar adăuga unui singur oscilator, am avea N posibilități, dându-le pe rînd la fiecare oscilator. Dacă împărțim însă acestea așa ca $(P-1)\varepsilon$ să fie la un oscilator și ε la altul, numărul de combinații posibile e cu mult mai mare. Numărul tuturor posibilităților de repartizare e acel al combinațiilor de repartiție a N elemente cîte P , adică

$$W = \frac{(N+P-1)!}{P!(N-1)!}$$

Deoarece N și P sînt foarte mari, putem lăsa la o parte pe 1 și avem

$$W = \frac{(N+P)!}{P!N!} \quad (12)$$

Atunci

$$S = k \log W$$

tinde spre un maximum. Dacă schimbăm energia E cu cantitatea de căldură $dQ = dE$, avem

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE}{T} = k d \log W$$

ceea ce dă

$$\frac{k d \log W}{dE} = \frac{1}{T} \quad (13)$$

Dar variația de energie dE se face numai prin variația numărului de quante

$$dE = \varepsilon dP$$

Atunci

$$\frac{d \log W}{dE} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{d \log W}{dP} = \frac{1}{kT}$$

Dar

$$\log W = \log(N+P)! - \log P! - \log N!$$

Aplicarea formulei lui Stirling dă

$$\log W = (N+P) \log(N+P) - P \log P - N \log N$$

lăsînd la o parte din dezvoltare constanta 1, mică faţă de $\log N$ şi $\log(N+P)$.

Pentru derivare, observăm că N e o constantă:

$$\frac{d \log W}{dP} = \log(N+P) - \log P = \log \frac{N+P}{P} = \frac{\varepsilon}{kT} \quad (14)$$

şi

$$\frac{d \log W}{dE} = \frac{1}{\varepsilon} \log \frac{N+P}{P} = \frac{1}{kT} \quad (15)$$

Asta înseamnă că

$$\frac{N+P}{P} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)$$

sau

$$\frac{P}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) - 1} \quad (16)$$

Cum $E = P\varepsilon$, se vede că

$$E = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{KT}\right) - 1} \quad (17)$$

Dar am văzut că $R = kN$; atunci

$$E = \frac{N\varepsilon}{\exp\left(\frac{N\varepsilon}{RT}\right) - 1} \quad (18)$$

Punînd cum face Einstein

$$\frac{N\varepsilon}{R} = \beta\nu$$

și ținînd samă că la un corp solid avem oscilatori pe 3 direcții, formula (18) trece imediat în formula (10). Formula

$$C = 3R \frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\beta\nu}{T}\right) - 1\right)^2}$$

care dă variația căldurei atomice a corpurilor solide cu temperatura arată că, la $T = 0$, avem $C = 0$. Măsurători de călduri specifice, duse pînă la 180 K, temperatura hidrogenului care ferbe, au arătat că valorile lui C calculate nu corespund complet celor observate. Așa la Cu, cu $\beta\nu = 240$ avem

T	C (obs.)	C (calc.)
88	3,38	3,31
34,4	0,538	0,234
22,5	0,223	0,023

Formula lui Einstein redă numai aproximativ curba căldurilor atomice. De aceea, Nernst și Lindemann modifică formula¹.

În referința anterioară se arată și metoda lui Rubens, „a rămășițelor de raze”, pentru determinarea lui ν , $\beta = 4,77 \cdot 10^{-11}$. Unele substanțe luminate cu lumină albă reflectează unele radiații, cu mai multă intensitate decît pe altele; acele raze care sînt mai puternic reflectate sînt și mai puternic absorbite cînd trec prin corp, din cauza rezonanței dintre dîsele și oscilatorii corpului solid. Avem așa mijlocul direct pentru determinarea lui ν la o substanță, lăsînd să

¹ În această privință vezi Nernst, *Chimia teoretică*, pag. 283 (1921), precum și H. Vigneron, pag. 174-176 (1924).

cadă lumina albă intensă pe o suprafață plană a solidului ce-l studiem, apoi fasciculul reflectat pe o a doua din același solid și așa mai departe; determinînd radiațiile cari rămîn, avem pe ν . Aceasta e radiația selectivă, dînd frecvența proprie a corpului. Acestea se găsesc în infraroș. Aceste frecvențe sînt caracteristice corpului. Pentru elemente, ele variază de la $0,34 \cdot 10^{12}$ (pentru neon lichid), pînă la $31,7 \cdot 10^{12}$ (pentru diamant).

O altă formulă care redă bine valorile lui C la temperaturi joase este a lui Debye¹. Energia unui corp solid este dată de

$$E = aT^4$$

și căldura specifică

$$c = \frac{dE}{dT} = 4aT^3$$

Teoria quantelor și gazurile

Pentru completarea chestiunii, redăm aici cîteva considerații, așa cum le-a dezvoltat Perrin în *Les atomes*. Am văzut că la gazurile perfecte căldura specifică molară calculată cu ajutorul teoriei cinetice este

$$C_V = \frac{3}{2}R = 3 \text{ cal}$$

și că pentru

$$C_P = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

ceea ce dă

$$K = \frac{C_P}{C_V} = 1,67$$

La argon monoatomic, se constată experimental pentru C_V valoarea de 2,198 cal., constantă pînă la vreo 3000°. Tot așa și la vaporii de Hg. Asta însemnă atunci că gazurile monoatomice, din acest punct de vedere, se asemănă cu cele perfecte și că la dînsese căldura comunicată se transformă numai în mișcări de translație ale atomilor și că aceștia nu au mișcări de rotație². Am mai arătat cum se pot calcula căldurile specifice la gazurile biatomice, triatomice etc.

¹ Vezi Nernst, *cartea citată*, pag. 277-278 (1921).

² Vezi pag. 43 (n. a.); în ediția de față, pag. 63 (n. ed.).

Asemenea calcule au fost făcute de Boltzmann, care a arătat că se obțin valori cari atîrnă de ipoteza ce o facem, cu privire la legăturile atomilor în moleculă.

Pentru H_2 trebuie să avem $C_v = 3 \text{ cal.}$ cel puțin. Dar Eucken a găsit pentru H_2 valoarea $C_v = 3 \text{ cal.}$ la $T = 80^\circ$ absolut. Din punct de vedere teoretic, chestiunea aceasta nu-i complet elucidată. Am văzut că la temperaturi joase gazele monoatomice ar suferi o degenerare (Entartung), așa că nu se mai supun la legile gazurilor perfecte¹. Voim acum să vedem ce consecințe putem trage din concluzia că atomii n'au mișcări de rotație.

Pentru un atom am avea ca valoare a energiei de rotație

$$\frac{\omega^2}{2} \sum mr^2 = \frac{\omega^2}{2} I$$

$\sum mr^2 = I$ fiind momentul de inerție al atomului. Dacă atomul ar face ν rotații pe secundă, am avea

$$\omega = 2\pi\nu$$

și deci energia ar fi

$$I \frac{\omega^2}{2} = 2\pi^2 \nu^2 I \quad (1)$$

Dar energia se comunică prin quante. Atunci am avea

$$2\pi^2 \nu^2 I = p h \nu \quad (2)$$

ceea ce dă pentru frecvență valoarea

$$\nu = p \frac{h}{2\pi^2 I} \quad (3)$$

Dacă se aplică teoria quantelor, ar trebui ca frecvența să varieze după formula (3), în care vom da lui p valorile întregi 1, 2, 3, ... Cea mai mică frecvență ce ar avea-o un atom ar fi pentru $p = 1$.

$$\nu = \frac{h}{2\pi^2 I} \quad (4)$$

Atomii nu pot avea atunci orice frecvență. Perrin consideră argonul la $T = 3000^\circ$. Moleculele au aici o energie de translație așa de mare, încît ar fi

¹ Nernst, pag. 287.

posibil ca să se comunice energie de rotație prin ciocniri. Dar, deoarece și la această temperatură $C_v = 2,98 \text{ cal.}$, înșamnă că nici aici n'avem mișcări de rotație, adică energia de translație e mai mică decât quanta minimă necesară rotației. Cîteva date numerice vor permite să tragem concluzii importante din această constatare.

Quanta minimă de energie este $h\nu$; cu valoarea

$$h = 6,5 \cdot 10^{-27}$$

a constantei lui Planck, avem următoarele valori ale quantei de energie $h\nu$

roș	ultraviolet	raze X
$\lambda = 760 \mu$	100μ	$0,1 \mu$
$\nu = 0,04 \cdot 10^{16}$	$0,3 \cdot 10^{16}$	$300 \cdot 10^{16}$
$h\nu = 0,26 \cdot 10^{-11}$	$195 \cdot 10^{-11}$	$1950 \cdot 10^{-11} \text{ ergi}$

Cum se vede, $h\nu$ crește răpede cu ν . Din

$$U = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2} \cdot 8,317 \cdot 10^7 \cdot 3000$$

avem pentru o moleculă-gr. de argon

$$U = 37 \cdot 10^{10}$$

Constanta lui Avogadro fiind $N = 68 \cdot 10^{22}$, avem pentru energia medie de translație a unui atom valoarea

$$\frac{U}{N} = \frac{37 \cdot 10^{10}}{68 \cdot 10^{22}} = \frac{1}{2} 10^{-12}$$

Se vede că energia aceasta este mai mică decât $h\nu = 0,26 \cdot 10^{-11}$ pentru roș. Această energie nu poate fi mai mare decât quanta minimă de rotație. Această cerință e sigur îndeplinită, cînd admitem că energia de translație este mai mică decât jumătate din quanta minimă de rotație

$$\frac{1}{2} 10^{-12} < \frac{1}{2} h\nu$$

Valoarea constantei lui Planck o luăm, în număr rotund,

$$h = 6 \cdot 10^{-27}$$

Atunci

$$\frac{1}{2}10^{-12} < 6 \cdot 10^{-27} \nu$$

ceea ce arată că valoarea minimă a frecvenței ar fi dată de

$$\nu > \frac{1}{12}10^{15}$$

sau

$$\nu > \frac{1}{1,2}10^{14}$$

sau rotund

$$\nu > 10^{14}$$

Cum putem aprecia momentul de inerție I ? Am admis

$$\frac{1}{2}10^{-12} < \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

Dar ținând samă de

$$\nu = \frac{h}{2\pi^2 I}$$

Avem

$$h\nu = \frac{h^2}{2\pi^2 I} \quad (6)$$

și deci, ținând samă de (5) și (6)

$$\frac{1}{2}10^{-12} < \frac{1}{2} \frac{h^2}{2\pi^2 I}$$

ceea ce face

$$I < \frac{36}{2\pi^2} 10^{-54} \cdot 10^{12}$$

sau

$$I < \frac{18}{\pi^2} 10^{-43}$$

Atunci sigur că

$$I < 2 \cdot 10^{-42}$$

Un atom de formă sferică de diametru d are momentul de inerție

$$I = \frac{2}{5} m \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \frac{md^2}{10}$$

Atunci

$$\frac{md^2}{10} < 2 \cdot 10^{-42}$$

Argonul are pondul atomic 40; masa unui atom de argon e deci de 40 de ori mai mare decât a unui atom de H, la care avem masa

$$\frac{1}{68 \cdot 10^{22}} = 1,5 \cdot 10^{-24}$$

La argon deci

$$m = 40 \cdot 1,5 \cdot 10^{-24}$$

și deci

$$d^2 < \frac{20 \cdot 10^{-42}}{40 \cdot 1,5 \cdot 10^{-24}}$$

sau

$$d^2 < 0,33 \cdot 10^{-18}$$

sau

$$d < 5,6 \cdot 10^{-10}$$

Cum vedem, pentru frecvență se calculează, pe baza teoriei quantelor, un număr extraordinar de mare, $\nu > 10^{14}$, iar pentru diametru un număr extraordinar de mic, cu mult mai mic decât cel calculat pe baza teoriei cinetice, de circa $2,8 \cdot 10^{-8}$ cm.

După Perrin, la atomi avem două feluri de raze: raza de ciocnire ori de protecție, așa cum e dată de teoria cinetică, și o alta reală, care la argon e de 50 ori mai mică decât cea de ciocnire. Un model atomic va trebui să fie samă de aceste constatări.

Quanta minimă de rotație fiind foarte mare, energia de translație nu

poate comunica o asemenea cantitate de energie și deci atomii nu pot avea mișcări de rotație apreciabile. Nernst¹ exprimă părerea că energia de rotație e așa de mică, încît nu contribuie la creșterea căldurii atomului.

Măsura afinității chimice. Principiul lui Van't Hoff

Constatarea făcută, că procesele chimice cari au loc de la sine ar putea fi utilizate pentru a ni da lucrarea mecanică exterioară, a fost punctul de plecare pentru stabilirea unei metode noi pentru exprimarea numerică a afinității chimice. Încă de mult chimiștii dăduseră numele de afinitate chimică la puterile chimice cari determină combinarea atomilor, deși asupra naturii acestei puteri nu se putea spune nimic. Ni amintim că Bergmann ș'a arătat convingerea că se va putea exprima numeric valoarea acestei afinități, fără să fi reușit totuși să rezolve problema. Deoarece puterea aceasta a fost rînd pe rînd identificată cînd cu atracția universală (Berthollet și contemporanii lui), cînd cu puterile electrice (Berzelius) etc., chimiștii au căutat în urmă să fixeze condițiile experimentale în cari afinitatea chimică se exercită, renunțînd la cercetarea naturii acestei puteri. Așa s'a studiat influența maselor în reacțiile chimice.

În termochimie, am studiat prima încercare de a fixa numeric valoarea afinității chimice prin căldura dezvoltată; am expus acolo așa-numitul principiu al lucrării mecanice maxime (Berthelot). Deoarece afinitatea era măsurată prin căldura dezvoltată, numirea de „principiu al lucrării mecanice maxime” e nepotrivită. Am arătat acolo și obiecțiile aduse aceluia principiu: existența de reacții endotermice, precum și faptul că prin acțiunea maselor putem conduce o reacție atît într'o direcție, cît și în alta, plecînd de la echilibrul chimic. Am mai arătat că acel principiu nu se împacă cu starea echilibrelor chimice, cari după concepția actuală sînt echilibre dinamice.

Pentru măsurarea afinității chimice și exprimarea ei numerică, Van't Hoff a propus o nouă metodă, care corespunde numirei de „principiu al lucrării mecanice maxime”. Deoarece odată cu reacția chimică, care are loc de la sine, putem totdeauna cîștiga lucrare mecanică exterioară, Van't Hoff s'a întrebat dacă lucrarea aceasta mecanică exterioară n'ar fi un caracter sigur al

¹ La pag. 287.

reacțiilor chimice. Ori de câte ori se produce lucrare mecanică exterioară odată cu reacția chimică, afinitatea trebuie să învingă o rezistență exterioară π . Când π este mai mic și lucrul mecanic exterior este mic. Lucrarea mecanică este cum știm maximă, când între puterea interioară - afinitatea - și rezistența π avem aproape egalitate. De aici a scos Van't Hoff încheerea că lucrarea mecanică exterioară maximă¹, ce am putea-o obține odată cu reacția chimică, ar fi o măsură a afinității chimice.

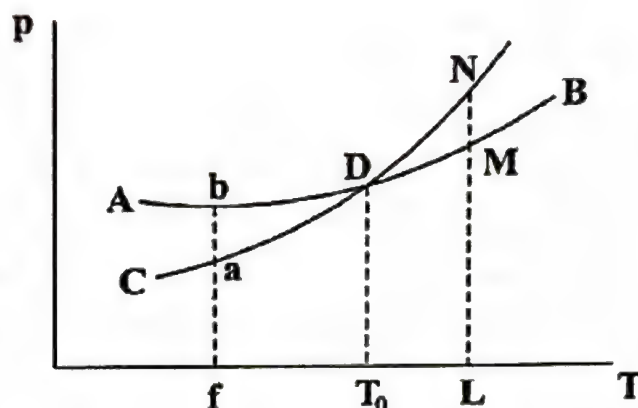


Fig. 25

Cîteva exemple vor concretiza ideea lui Van't Hoff. Ne vom raporta la schimbările de stare. În fig. 25, curba AB reprezintă variația tensiunii de vapori a unui corp lichid cu temperatura și curba CD, aceea a tensiunii de vapori a corpului solid. La temperatura corespunzătoare punctului D, lichidul și solidul au aceeași tensiune de vapori: T_0 e temperatura de topire a corpului. La această temperatură, solidul și lichidul sînt în echilibru. Să scoborîm temperatura cu ΔT ; din figură se vede că în acest caz lichidul are o tensiune de vapori f_b , mai mare decît a solidului, f_a . Se știe că lichidul trece atunci în stare solidă mînat de o cauză, care este afinitatea acestei schimbări. Dar odată cu această trecere, putem obține lucrare mecanică exterioară și valoarea ei maximă o avem ușor, pentru o mol. gr., prin distilare izotermă

$$RT \log \frac{f_b}{f_a} = RT \log \frac{P'}{P}$$

¹ La procese izoterme și reversibile, aceasta e identică cu variația energiei libere F, Nernst, pag. 777 (1921).

Dacă din contra ridicăm temperatura cu ΔT (linia LMN), atunci solidul are tensiunea de vapori mai mare decât a lichidului, $LN > LM$. De data asta solidul se topește, adică are loc schimbarea solid \longrightarrow lichid. Odată cu aceasta, am putea obține afinitatea schimbării, calculând lucrarea mecanică exterioară

$$RT \log \frac{LN}{LM}$$

pentru o moleculă-gr. Se vede, din aceste exemple, că îndată ce schimbăm condițiile, de la sine sistemul se pune în mișcare și dispare faza care are tensiunea de vapori mai mare; în același timp, prin dispozitive potrivite, putem obține lucrare mecanică exterioară, iar pe cea maximă o putem calcula. Temperatura de topire corespunzătoare lui D este temperatura de trecere de la solid la lichid, ori de la lichid la solid. Punctul D se numește punct de trecere. Figura de mai sus se poate aplica și altui caz. CD este, de exemplu, curba tensiunii de vapori a sulfului octaedric (ortorombic), pe când DB a celui prismatic (clinorombic); și acum D e punct de trecere. La temperatura de trecere, $T = 368,4^\circ\text{K}$ sau $t = 95,4^\circ\text{C}$, cele două feluri de sulf pot exista în același timp în stare de echilibru. Sub această temperatură trece sulful prismatic în octaedric; deasupra trece sulful octaedric în prismatic, adică dispare totdeauna forma cu tensiune de vapori mai mare. În același timp, pentru o moleculă-gr., am putea obține lucrare mecanică exterioară, a cărei valoare maximă

$$A = RT \log \frac{p'}{p}$$

ar măsura afinitatea cu care o formă de sulf trece în cealaltă. La punctul de trecere $A = 0$. Principiul lui Van't Hoff permite să prevedem reacțiile chimice, prin aceea că putem obține lucrare mecanică exterioară și în același timp exprimăm numeric afinitatea. Calculul lucrării mecanice exterioare maxime nu-i însă totdeauna posibil: el se poate face în unele cazuri mai simple, dar în alte cazuri nu avem la îndemână toate datele numerice pentru a-l putea efectua. Am văzut, de exemplu, că putem calcula la gaze lucrarea mecanică exterioară și cu ajutorul formulei

$$A = RT \log K$$

unde K e constanta izotermei de reacțiune. Valoarea aceasta a lui K s'ar putea determina din izocora de reacție

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

prin integrare. Dar aceasta ar introduce o constantă arbitrară. În acest stadiu se găsea chestiunea când Nernst și-a pus problema determinării lui A din datele termochimice. Această problemă alcătuiește teoremul căldurii.

Teoremul căldurii

Combinând legea I a termodinamicii $A + U = Q$ cu legea a II-a

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

obținem

$$A = Q - U = -U + T \frac{dA}{dT}$$

Dar $-U$ e variația energiei interioare exprimate termodinamic. Să o exprimăm termochimic și să o notăm cu $L = -U$. Atunci avem

$$A = L + T \frac{dA}{dT} \quad (1)$$

Experimental putem determina valoarea lui L la diferite temperaturi și putem deci exprima variația lui L în funcție de T printr-o formulă

$$L = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots \quad (2)$$

Relația (1) trece atunci în

$$A = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots + T \frac{dA}{dT} \quad (3)$$

Expresiunea (3) arată că ar fi posibil să avem pe A în funcție de T prin integrarea ecuației diferențiale (3). În acest scop ne servim de o funcție auxiliară H , supusă condițiunii

$$A = TH \quad (4)$$

Atunci

$$\frac{dA}{dT} = H + T \frac{dH}{dT} \quad (5)$$

Ținând samă de (5), expresiunea (3) devine

$$A = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots + TH + T^2 \frac{dH}{dT} \quad (6)$$

Ținând samă de (4), avem

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{\alpha}{T^2} - \frac{\beta}{T} - \gamma - \delta T \dots$$

care integrată conduce la

$$H = \frac{\alpha}{T} - \beta \log T - \gamma T - \frac{\delta T^2}{2} \dots + C$$

și atunci

$$A = TH = \alpha - \beta T \log T - \gamma T^2 - \frac{\delta T^3}{2} \dots + CT \quad (7)$$

Odată cu (7) trebuie considerată și expresiunea lui L dată în (2)

$$L = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots \quad (8)$$

Din (7) și (8) deducem

$$\frac{dA}{dT} = C - \beta \log T - \beta - 2\gamma T - \frac{3}{2}\delta T^2 \dots \quad (9)$$

și

$$\frac{dL}{dT} = \beta + 2\gamma T + 3\delta T^2 + \dots \quad (10)$$

Am văzut că pentru un proces izoterm, variația de entropie când un sistem trece dintr-o stare 1 în alta 2 este

$$\frac{dA}{dT} = S_2 - S_1 \quad (11)$$

Entropiile S_2 și S_1 pentru sisteme în echilibru au valori finite. Atunci și dA/dT este finită. Pentru $T = 0$, expresia (9) dă pentru dA/dT o valoare

infinită; atunci trebuie să avem numai decît $\beta = 0$. Pe de altă parte, am văzut că variația căldurii de reacție cu temperatura este dată de

$$\frac{dL}{dT} = \sum c \quad (12)$$

unde c sînt căldurile specifice ale corpurilor sistemului în vecinătatea lui zero absolut. Condiția $\beta = 0$ transformă expresiunile (9) și (10) în

$$\frac{dA}{dT} = C - 2\gamma T - \frac{3}{2}\delta T^2 \dots \quad (13)$$

$$\frac{dL}{dT} = 2\gamma T + 3\delta T^2 + \dots \quad (14)$$

iar valorile lui A și L devin

$$A = \alpha - \gamma T^2 - \frac{\delta}{2} T^3 \dots + CT \quad (15)$$

$$L = \alpha + \gamma T^2 + \dots \quad (16)$$

Să numim cu A_0 și L_0 valorile ce le iau A și L la zero absolut. Se vede atunci că pentru $T = 0$ avem pe de o parte

$$A_0 = L_0 = \alpha \quad (17)$$

iar pe de alta

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0, \quad \left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = C \quad (18)$$

Expresiunea

$$\left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0$$

alăturată de (12), arată că trebuie să avem $\sum c = 0$.

Teoria quantelor și experiențele din ultimile timpuri au arătat că la corpurile solide căldurile specifice scad cu temperatura și că tind să devie zero pentru zero absolut. În conformitate cu aceste vederi și cu teoria cinetică (la zero absolut încetează orice mișcare de translație a moleculelor), la zero absolut corpurile îmbracă toate forma solidă. Atunci în $\sum c$ pentru fiecare

corp avem $c = 0$ și $\sum c = 0$.

Nernst consideră atunci mai de aproape rezultatele obținute și se folosește de dînsele în chipul următor: deoarece pentru $T = 0$ avem $A = L_0$, asta însemnă că la zero absolut afinitatea măsurată prin A_0 se poate măsura și prin L_0 , adică principiul lui Berthelot se aplică la zero absolut. Împrejurarea că acest principiu se aplică cu atît mai des, cu cît temperatura este mai joasă, o consideră Nernst că nu-i ceva întîmplător, ci că am avea în fața noastră o lege naturală. El generalizează această constatare experimentală ridicînd-o la rangul unei legi, pe care o exprimă în felul următor: în vecinătatea lui zero absolut afinitatea se măsoară tot așa de bine prin A ca și prin L și deci în vecinătatea lui zero absolut avem $A = L$; dar atunci avem imediat pentru $T = 0$

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dL}{dT}\right)_0$$

și ținînd samă de (18), valoarea comună a acestora este atunci zero

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = \left(\frac{dL}{dT}\right)_0 = 0 \quad (19)$$

ceea ce dă pentru constanta de integrare valoarea $C = 0$, adică

$$\left(\frac{dA}{dT}\right) = S_2 - S_1 = C = 0$$

La această concluzie ajungem și în chipul următor. Entropia unui corp la temperatura T este dată de

$$S_2 - S_1 = \int_0^T \frac{cdT}{T}$$

Pentru temperaturi în vecinătatea lui $T = 0$, corpurile fiind solide, avem $c = 0$ și deci

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = S_2 - S_1 = 0$$

Valorile lui A și L din (15) și (16) devin

$$A = \alpha - \gamma T^2 - \frac{\delta}{2} T^3 \dots \quad (20)$$

$$L = \alpha + \gamma T^2 + \delta T^3 + \dots$$

Curbele A și L se ating asimptotic la $T = 0$.

Consecința relațiilor (20) este că s'ar putea calcula A cunoscând cum variază L cu temperatura. De multe ori, expresiunile (20) se pot reduce numai la doi termeni. Cele două formule (20) sînt expresiunea analitică a teoremului căldurii și cum se vede ele ni pun la îndămină mijlocul de a putea avea valorile lui A la fiecare temperatură, dacă cunoaștem pe L ; cu alte cuvinte, putem determina afinitatea chimică din cunoașterea căldurii de reacțiune. Aceasta este marea însemnătate a teoremului căldurii a lui Nernst. Putem face imediat o aplicațiune la sulf.

Din cunoașterea căldurilor specifice la cele 2 feluri de sulf, octaedric și prismatic, Broensted a calculat valoarea lui

$$L = 1,57 + 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

Formula aceasta dă pentru L următoarele valori

T	L (calculat)	L (observat)
273	2,40	2,43 (Broensted)
368	3,19	3,13 (Tammann)

Atunci avem pentru afinitate valoarea

$$A = 1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2$$

La punctul de trecere, $A = 0$. Din

$$1,57 - 1,15 \cdot 10^{-5} T^2 = 0$$

se calculează pentru temperatura de trecere valoarea $T = 379,5$ absolut, pe cînd experiența dă, în bun acord, $T = 368,4$. Dacă în formula (1) facem $T = 0$, avem $A_0 = L_0$, adică la zero absolut, cele două metode de măsură a afinității chimice, fie prin căldura de reacție L_0 (Berthelot), fie prin lucrarea mecanică exterioară maximă (Van't Hoff), conduc la același rezultat. Principiul lui Van't Hoff conduce, pentru $T = 0$, la principiul lui Berthelot.

Deoarece concluziile scoase din ipoteza lui Nernst

$$\left(\frac{dA}{dT} \right)_0 = \left(\frac{dL}{dT} \right)_0 = 0$$

sînt verificate de experiență, generalizarea lui Nernst alcătuiește o nouă lege naturală, căreia i se spune uneori al III-lea principiu sau și teorema căldurii¹. Considerentele acestea sînt în deplin acord, nu numai cu teoria quantelor, ci și cu formula generală a lui Boltzmann, $S = k \log W$. Am văzut că, pentru zero absolut, toate moleculele au reperiunea zero. Atunci am dedus că $W = 1$ și deci pentru orice corp $S = 0$ (Planck). Dar asta înseamnă atunci că în expresiunea

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_0 = S_2 - S_1 = \int \frac{cdT}{T} = 0$$

avem și S_1 și $S_2 = 0$, ceea ce constituie o justificare mai mult a considerațiilor lui Nernst, din punct de vedere teoretic².

În legătură cu formula lui Debye a căldurilor specifice ale corpurilor solide la temperaturi foarte joase

$$c = \frac{dL}{dT} = 4aT^3$$

avem prin integrare $L = L_0 + aT^4$. Nernst observă că în acest caz ar trebui să avem pentru A o formulă

$$A = L_0 - \frac{a}{3}T^4$$

și că formule în T^2 , ca acelea cari ne-au servit la sulf, se pot întrebuința numai la temperaturi mai înalte.

¹ Vezi Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 776-792

² Dr. Clemens Schaefer, *Einführung in die theoretische Physik*, pag. 288 și 313 (1921).

IV

TEORIA SOLUȚIILOR

O teorie a soluțiilor poate fi făcută atât din punct de vedere cinetic, cât și termodinamic. Vom examina deci chestiunea din acest îndoit punct de vedere.

I. Teoria cinetică a soluțiilor

Ea se poate dezvolta luînd ca punct de plecare

a. Condiția echilibrului termodinamic între corpul dizolvit și dizolvant. În soluție, moleculele corpului dizolvit au aceeași forță vie mijlocie ca și moleculele unui gaz, la aceeași temperatură. Dacă în soluție ne închipuim un părete prin care dizolvantul poate trece ușor, pe cînd corpul dizolvit ori particulele de emulsie nu pot trece, aceste molecule ori particule determină pe cmp. de suprafață a păretelui o presiune numită presiunea osmotică, a cărei valoare a fost calculată la emulsii¹ întocmai ca la un gaz perfect, așa că am putut pune

$$pV = nRT$$

dacă n e numărul de molecule gr. de corp dizolvit, ori de emulsie. Cu modul acesta², am admis că influența volumului moleculelor de dizolvant asupra presiunii osmotice este nulă.

b. Variația tensiunii de vapori la lichidele comprimate ori dilatate. Am admis³ că moleculele dizolvate dilată lichidul și-i scoboară tensiunea de vapori de la valoarea p la p' dată de relația

$$RT \log \frac{p}{p'} = V \Delta \pi$$

¹ Vol. 1 (1921).

² Teoria cinetică, pag. 166-169.

³ Teoria cinetică, pag. 168.

Am mai văzut cum utilizând această formulă, ajungem să demonstrăm legea lui Raoult

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Putem avea deci o teorie completă a soluțiilor numai pe baze cinetice. Dar formula lichidelor comprimate am dovedit-o și cu ajutorul termodinamicii¹, așa că teoria este îndreptățită și din acest punct de vedere.

II. Teoria termodinamică

Vom dezvolta-o în cele ce urmează, considerînd solubilitatea gazurilor în lichide, scoborîrea tensiunii de vapori a soluțiilor, presiunea osmotică etc., așa cum vor urma mai la vale.

1. Solubilitatea gazurilor în lichide

După Henry, solubilitatea unui gaz în lichid la temperatură constantă este proporțională cu presiunea gazului. Aceasta e legea lui Henry. Pentru ușurință, numim solubilitate ori concentrare a gazului în lichid numărul de molecule-gr. conținute în cmc. de soluție.

Să analizăm mai de aproape condițiile în care se aplică legea lui Henry. Experimental se constată că O_2 , H_2 , N_2 se supun legii; NH_3 se supune numai de la o anumită temperatură, iar HCl , HBr etc. nu se supun. Pentru a concretiza lucrurile, considerăm solubilitatea azotului, ale cărui molecule în stare de gaz sînt N_2 . Să considerăm soluții de N_2 în apă; ele se supun legii lui Henry. În primul loc facem ipoteza că în soluție moleculele de azot își păstrează mărimea și că sînt alcătuite tot din doi atomi, N_2 . Între gaz și soluție avem un echilibru dinamic, care e atins atunci cînd numărul de molecule cari trec din lichid spre gaz este egal cu acel al celor ce trec din gaz în soluție. Cînd concentrarea este m în gaz, trec pe secundă n molecule spre soluție; azotul de concentrare a în cmc de soluție trimete pe secundă tot n molecule spre gaz.

Să admitem că dublăm presiunea în gaz; concentrarea devine $2m$ și

¹ Pag. 98 a volumului de față (n. a.), corespunzând pag. 119 din ediția noastră (n. ed.).

acum, în virtutea principiului independenței, fiecare m trimițând spre soluție pe secundă câte n molecule, avem în total $2n$ molecule, cari trec pe secundă spre soluție. Ca să menținem echilibrul dinamic, trebuie să dublăm și concentrarea în soluție, adică pentru ca echilibrul dinamic să subziste trebuie ca odată cu dublarea presiunii gazului, să dublăm și concentrarea în soluție. Dar aceasta este legea lui Henry: între presiunea (ori concentrarea) gazului și solubilitate este un raport constant.

Presupunem acum că azotul se prezintă în soluție cu altă mărime moleculară decât N_2 ; admitem, de exemplu, că în soluție am avea molecule N . Pentru a vedea care este legea fenomenului în acest caz, presupunem că în stare de gaz, un număr foarte mic de molecule se găsesc dissociate în N și că în gaz am avea echilibrul chimic



Dacă c_N și c_{N_2} sînt concentrările moleculelor N și N_2 în gaz, avem, aplicînd legea maselor,

$$\frac{c_N^2}{c_{N_2}} = K \quad (1)$$

Dar pentru azotul monoatomic N se aplică legea lui Henry; notînd cu c_1 concentrarea moleculelor de N în soluție, avem

$$\frac{c_N}{c_1} = K_1 = \text{constantă} \quad (2)$$

Atunci (1) devine

$$\frac{K_1^2 c_1^2}{c_{N_2}} = K \quad (3)$$

Deoarece presiunea p a azotului în stare de gaz e datorită moleculelor N_2 (molecule N avem foarte puține), putem scrie că avem proporționalitate între presiunea p și c_{N_2}

$$K_2 p = c_{N_2} \quad (4)$$

ceea ce cu (3) dă

$$K_1^2 c_1^2 = K K_2 p$$

sau în definitiv

$$c_1 = K_3 \sqrt{p} \quad (5)$$

Solubilitatea ar crește proporțional cu \sqrt{p} , încheere contrazisă de experiență. Orice altă ipoteză am mai face cu privire la starea moleculară a N în soluție, fie N₃, N₄ etc. am ajunge la o lege care ar fi în dezacord cu experiența.

Ca încheere putem atunci adăuga: legea lui Henry se aplică numai atunci când gazul dizolvit are aceeași mărime moleculară ca și în stare de gaz. Ori de câte ori vom constata atunci, pe cale experimentală, abateri de la legea lui Henry, vom fi în drept să admitem că substanța dizolvată are alt pond molecular în soluție, decât în stare de gaz. Așa HCl, HBr etc. în apă se disociază electrolic.

Dar problema aceasta mai prezintă o latură. S'a formulat de către Mendelejeff, Poynting, Jones etc. ipoteza că moleculele dizolvite se asociază la cele ale dizolvantului; avem așa o teorie chimică a soluțiilor. Vom cerceta acum ce devine legea lui Henry, în cazul când ar avea loc o asemenea asociere. Admitem de exemplu că azotul în soluție apoasă ar prezenta moleculele N₂H₂O de concentrare d . Admitem că în stare de gaz avem un număr infinit de mic de molecule N₂H₂O. În gaz avem atunci echilibrul chimic



Notăm cu a , b și c concentrările N₂, H₂O și respectiv N₂H₂O în stare de gaz. Legea maselor dă

$$ab = K_1 c$$

Conform cu legea lui Henry, avem

$$c = K_2 d$$

Atunci

$$ab = K_1 K_2 d$$

Concentrările a și b sînt proporționale cu presiunile N_2 și H_2 în gaz

$$a = K_3 \pi \text{ și } b = K_4 p$$

așa că

$$K_3 K_4 \pi p = K_1 K_2 d$$

de unde

$$\pi = \frac{K_1 K_2}{K_3 K_4 p} d$$

Presiunea p a apei fiind tensiunea maximă a vaporilor ei, e foarte puțin influențată de gazul dizolvit. Atunci putem pune

$$\frac{K_1 K_2}{K_3 K_4 p} = C = \text{constantă}$$

și expresiunea de mai sus trece în

$$\pi = C d$$

adică avem proporționalitate între presiunea π a gazului și concentrarea d în soluție, deci cădem peste legea lui Henry. De aceea, pe baza acestei legi nu putem hotărî dacă în soluție avem sau nu asociații între moleculele corpului dizolvit și moleculele dizolvantului.

2. Presiunea osmotică a substanțelor dizolvite

Abatele Nollet observase că produsele obținute din distilarea vinurilor, lăsate la aer, se alterau. Pentru a le feri de stricare, a pus alcoolul obținut prin distilare într'un vas, pe care-l leagă la gură cu o beșică și-l pune într'un alt vas, acoperindu-l cu apă, pentru a-l feri de contactul cu aerul. Spre marea lui mirare, el constată după cîtva timp că a pătruns apă prin beșică, care la început era plană și care acum s'a boltit.

Dutrochet imaginează osmometrul, alcătuit dintr'un cilindru legat jos cu o beșică și prevăzut la partea de sus cu un tub (fig. 26).

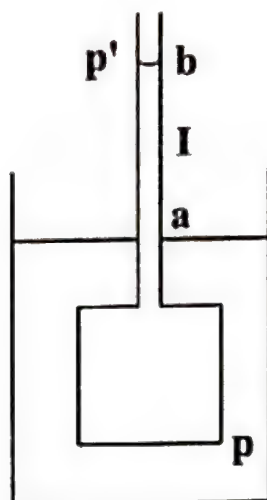


Fig. 26

În cilindru pune soluție de SO_4Cu , iar în vasul exterior apă distilată. În urma trecerii apei prin membrană, nivelul lichidului în tubul de sus se ridică neconținut. Astăzi repetăm experiența, întrebuițind soluție de zaharoză, iar membrana o luăm dintr'o beșică de porc. Trecerea lichidului prin membrană alcătuiește fenomenul osmozei. În experiențele de mai sus, de fapt avem un fenomen de diosmoză, căci atât SO_4Cu , cât și zaharoza pătrund prin membrană în lichidul exterior, pe când apa trece în interiorul vasului cilindric.

Studiul fenomenelor de osmoză a condus la rezultate importante, numai după ce Traube a arătat că ferocianura de cupru lasă să treacă apa, dar oprește substanțele dizolvite. O membrană alcătuită dintr-o substanță care lasă să treacă dizolvantul, dar împiedică corpul dizolvit, se numește semipermeabilă. În experiențele abatelui Nollet și ale lui Dutrochet, membrana animală juca rol de membrană semipermeabilă, a cărei acțiune este însă imperfectă, deoarece și corpurile dizolvite puteau trece prin ea. Din contra, membrana lui Traube se arată a fi o foarte bună membrană semipermeabilă.

Când în osmometru pătrunde apa prin membrană și trece la soluție, această mișcare e determinată de o putere care se numește presiune osmotică. Dizolvantul va pătrunde atâta vreme cât va lucra o putere care să-l ducă în spațiul ocupat de soluție. Mișcarea va trebui să înceteze îndată ce presiunea osmotică va fi echilibrată de o presiune contrară. Așa când în tubul piezometric lichidul se urcă la un nivel suficient, se constată că mișcarea încetează și atunci presiunea hidrostatică a coloanei de lichid măsoară

presiunea osmotică.

În loc de a întrebuința presiunea coloanei de lichid, Pfeffer se folosește de un manometru cu aer comprimat. El își construiește aparatul dintr'un vas poros, ca acelea ce se întrebuințează la elementele galvanice. Punînd vasul în apă distilată și luînd toate măsurile ca să poată face vid cu o trompă, el absoarbe apa în pori; îl pune apoi într'o soluție de sulfat de cupru, iar în interior toarnă soluție de ferocianură de potasiu. Prin difuziune, corpurile dizolvite pătrund în apa din pori și depun acolo membrana de ferocianură de cupru. După ce se spală cu apă distilată, se umple cu soluție, i se adaugă manometrul cu aer comprimat și se pune într'un vas cu apă distilată. După cîtva timp, apa, pătrunzînd înlăuntru, comprimă aerul și se stabilește echilibrul. Presiunea dată de manometrul cu aer comprimat este presiunea osmotică.

În tabloul următor, în coloana observat, sînt date valorile obținute de Pfeffer cu o soluție de 1 % zahăr, la temperaturile date de coloana t

t	observat	calculat
6,8°	0,644 atm	0,665
14,0	0,680 atm	0,681
15,5	0,684 atm	0,686
36,0	0,746 atm	0,735

Iată un alt tablou cu numerile obținute de americanul Morse¹; presiunea osmotică π e dată în atmosfere.

mol. gr. în litru	t °C	π observat atm	π calculat atm
0,05	20,5	1,25	1,21
0,1	18,5	2,44	2,40
0,2	21,5	4,80	4,85
0,3	19,4	7,23	7,22
0,5	20,0	12,08	12,07

¹ Nernst, pag. 141.

0,8	17,5	19,07	19,14
0,9	20,2	21,8	21,74
1,0	22,5	24,34	24,34

În 1916, Frazer și Myrick putură măsura presiuni osmotice pînă la 270 atm.

Atît din dezvoltările de mai sus, cît și din punct de vedere cinetic, pare foarte natural ca presiunea arătată de osmometru să măsoare presiunea osmotică. Teoria cinetică este și mai categorică din acest punct de vedere: presiunea din osmometru măsoară presiunea ce-ar exercita-o substanțele dizolvite dacă ar fi în stare de gaz și ar ocupa singure volumul ce-l au în soluție. Am arătat mai sus că așa s'au calculat presiunile osmotice la emulsii.

Cel dintîi care a afirmat că presiunea osmotică trebuie calculată ca o presiune de gaz a fost Van't Hoff. Dacă ne închipuim în vasul AB o soluție, peste care punem o pătură de dizolvent curat, moleculele dizolvite caută, prin difuziune, să se împrăștie în dizolvent (fig. 27).

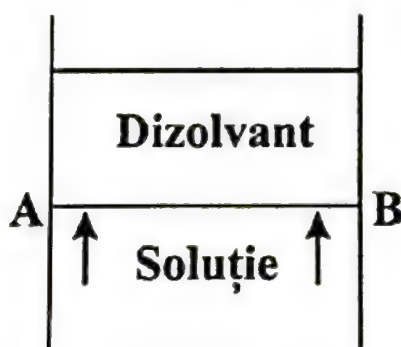


Fig. 27

Dacă dispărțim soluția de dizolvent printr'un părete semipermeabil AB, moleculele corpului dizolvit întâlnesc în drumul lor păretele AB și prin loviturile lor determină asupra acestui părete o presiune, care e presiunea osmotică. Aceasta e acțiunea moleculelor, căreia îi corespunde reacția dizolventului. Acesta pătrunde prin membrana osmometrului pînă ce presiunea din osmometru egalează reacția. Așa încît, după Van't Hoff, avem egalitate între cele 3 presiuni: a moleculelor, a dizolventului care pătrunde și a coloanei hidrostatice din osmometru.

Pe vremea cînd Van't Hoff a început studiul acestei chestiuni, nici vederile de mai sus, nici teoria cinetică nu se impuseseră ca astăzi lumii științifice, așa încît a fost nevoie ca să se imagineze demonstrații prin care să se arate: a. că presiunea osmotică exercitată de moleculele dizolvite asupra părții semipermeabile este egală cu presiunea acestor substanțe cînd ar ocupa în stare de gaz același volum ca în soluție; b. că presiunea hidrostatică a coloanei ridicată în osmometru este într-adevăr egală cu cea a moleculelor dizolvite, dacă ar fi în stare de gaz. Adevăruri cari astăzi ni se par evidente, în urma dezvoltărilor ce le-am dat și-n *Teoria cinetică*, și în volumul de față, pe vremea aceea au trebuit să fie demonstrate pe cale de raționament. Într-adevăr, deși după teoria cinetică și pe baza echilibrului termodinamic moleculele dizolvite își păstrează forța vie mijlocie pe care o au în stare de gaz, totuși teoria lui Van der Waals cere ca această presiune să fie influențată de volumul ocupat de moleculele proprii, ca și de acela al moleculelor dizolvantului. Iată în ce chip arată Van't Hoff că influențele acestea, contrar teoriei lui Van der Waals, sînt nule.

Demonstrația lui Van't Hoff

În volumul V de lichid avem dizolvită o mol. gr. a unui corp volatil, care se dizolvă în parte în lichid, iar restul rămîne în stare de gaz. DE e un piston plin în gaz, iar AB unul semipermeabil, în soluție (fig. 28).

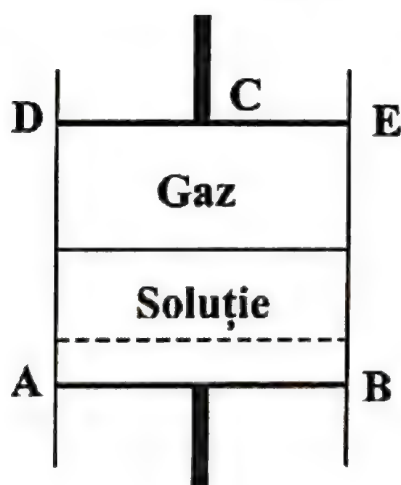


Fig. 28

Presupunem că gazul se supune legii lui Henry; asupra lui AB lucrează

presiunea osmotică π , pe cînd gazul exercită presiunea p asupra lui DE. Vom supune corpurile la o serie de transformări reversibile și izoterme în ciclu închis și vom scrie că lucrarea mecanică exterioară obținută este zero. Rîdicăm pe AB în sus; gazul din soluție caută să se concentreze. Echilibrul este stricat și parte din substanța dizolvită părăsește soluția și trece în spațiul ocupat de gaz. Manevrăm pistoanele AB și DE așa ca să se mențină constanța concentrărilor gazului, atît în soluție, cît și în faza gazoasă; continuăm cu rîdicarea pistoanelor AB și DE, pînă cînd o moleculă gr. de gaz părăsește soluția. Dacă V_1 e volumul molecular în faza de gaz, lucrările mecanice cari s'au executat în aceste mișcări sînt

$$\pi V - pV_1 = \pi V - RT \quad (1)$$

Molecula-gr. de gaz o dilatăm de la volumul V_1 la un volum foarte mare V_∞ ; obținem

$$RT \log \frac{V_\infty}{V_1} \quad (2)$$

Punem gazul în contact cu un volum v de dizolvant; împingem acum pistonul DE în jos; la un moment dat, o parte din gaz se dizolvă în lichid, iar alta rămîne în stare gazoasă avînd presiunea p și volumul molecular V ; variînd volumul cu dV , prin scoborîrea lui DE, avem lucrarea mecanică elementară $p dV$; dacă scoborîm DE pînă atinge suprafața lichidului, lucrul mecanic executat este

$$\int_{V_\infty}^0 p dV$$

Pentru a calcula integrala, observăm că molecula-gr. de gaz se împarte între lichid și faza de gaz, conform cu legea lui Henry; cînd în volumul v de lichid era o moleculă-gr. de gaz, presiunea gazului era P ; la cantitatea x de gaz trecută în soluție, avem presiunea p ; atunci

$$\frac{P}{1} = \frac{p}{x}$$

de unde

$$x = \frac{p}{P}$$

pe cînd în faza de gaz a mai rămas fracțiunea

$$1 - x = 1 - \frac{p}{P}$$

Atunci variația lui p în funcție de V este dată de

$$pV = (1 - x)RT = \left(1 - \frac{p}{P}\right)RT \quad (3)$$

sau

$$pV + \frac{p}{P}RT = RT \quad (4)$$

Dar

$$PV_1 = RT \quad (5)$$

Atunci

$$pV + pV_1 = RT \quad (6)$$

arată că avem

$$p = \frac{RT}{V_1 + V} \quad (7)$$

și deci

$$\int p dV = RT \int \frac{dV}{V_1 + V} = RT \int \frac{d(V_1 + V)}{V_1 + V}$$

Avem atunci

$$\int_{V_\infty}^0 p dV = -RT \log \frac{V_1 + V_\infty}{V_1} \quad (8)$$

Cu aceasta ciclul de transformări ale gazului s'a închis, căci am plecat de la o moleculă-gr. din starea lichidă, în volumul v de lichid (fig. 29).

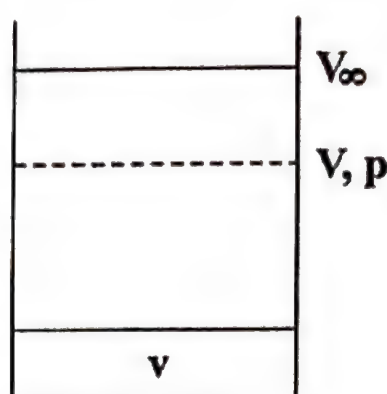


Fig. 29

Scriem că suma lucrărilor mecanice (1), (2) și (8) este nulă

$$\pi v - PV_1 + RT \log \frac{V_{\infty}}{V_1} - RT \log \frac{V_1 + V_{\infty}}{V_1} = 0 \quad (9)$$

Volumul V_{∞} îl putem lua așa de mare, încât V_1 să fie neglijabil față de această valoare a lui V_{∞} . Atunci termenii ultimi din (9) devin egali,

$$RT \log \frac{V_{\infty}}{V_1} = RT \log \frac{V_1 + V_{\infty}}{V_1}$$

și rămîne deci

$$\pi v = PV_1 = RT \quad (10)$$

Dacă am lua o concentrare a soluției așa ca molecula-gr. de corp dizolvat să se găsească în volumul $v = V_1$, atunci din (10) avem

$$\pi = P$$

Presiunea osmotică a corpului dizolvit este egală cu presiunea ce ar exercita-o corpul dacă ar ocupa, în stare de gaz, același volum, pe care îl are în soluție. În acest fel se vede că volumul real al moleculelor dizolvantului nu exercită nici o influență asupra valorii presiunii osmotice, în sensul teoriei lui Van der Waals. Termodinamica justifică așa considerațiile dezvoltate de noi¹. Presiunea osmotică se calculează deci cu ajutorul relației gazurilor perfecte

$$\pi V = nRT$$

¹ Teoria cinetică, pag. 166-169.

și așa au fost obținute valorile calculate din tablourile precedente ale lui Pfeffer și Morse.

3. Scoborîrea tensiunii de vapori la soluții

Numeroase cercetări experimentale au arătat că, pe cînd un lichid curat are tensiunea de vapori p , diferitele corpuri dizolvite în acest lichid îi scoboară tensiunea de vapori la valori $p' < p$. În urma cercetărilor experimentale ale lui Raoult, s'a putut constata că între p și p' există următoarea relațiune

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad (1)$$

dacă n însemnă mol. gr. de corp dizolvat în N mol gr. de dizolvant. Expresiunea

$$\frac{p - p'}{p'}$$

este scoborîrea relativă a tensiunii de vapori. Pentru a prepara soluția, cîntărim a gr. de corp (sau $\frac{a}{m} = n$ mol. gr.) și le dizolvăm în A gr. de dizolvant (sau $\frac{A}{M} = N$ mol. gr.). Determinînd experimental valoarea lui $(p - p')/p'$, formula

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{a/m}{A/M}$$

în care cunoaștem pe a , A și M , ni poate permite să determinăm pondul molecular m al corpului dizolvit. În privința metodelor experimentale și a greutăților ce se întîmpină la determinarea lui

$$\frac{p - p'}{p'}$$

vezi Müller-Pouillet¹. Metoda aceasta nefiind o metodă curentă pentru determinarea lui m , nu mai insistăm asupra ei.

Se pune întrebarea de ce o substanță dizolvită scoboară tensiunea de vapori a dizolvantului? Putem da la această întrebare un răspuns:

¹ Căldura.

a. pe cale pur cinetică; moleculele dizolvite dilată lichidul și tensiunea de vapori trebuie să se scoboare de la p la p' . Mai mult decât atât, am arătat că relația ce trebuie să existe este relația de mai sus, a lui Raoult - Van't Hoff.

b. Pe cale termodinamică, utilizând principiul lui Le Chatelier¹. Tensiunea de vapori a dizolvantului se scoboară prin dizolvire de diferite substanțe, de la valoarea p (a dizolvantului curat) la p' a soluției, căci numai așa punând în apropiere dizolvantul cu soluția se dă dizolvantului posibilitatea ca prin distilare izotermă să treacă în soluție, s'o dilueze și să se opună schimbării.

Și acum, putem demonstra că relațiunea care trebuie să existe între p și p' este aceea a lui Raoult. Această demonstrație a fost dată întâi de Van't Hoff. De aceea și formula

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

este cunoscută sub numele de formula lui Raoult-Van't Hoff. Noi vom da o demonstrație ușoară, datorită lui Nernst. Admitem că, prin dizolvire de substanță, tensiunea de vapori p a unui lichid se scoboară la valoarea p' . Scoberînd pistonul semipermeabil în soluție, executăm lucrare mecanică contra presiunii osmotice π și scoatem așa volumul de dizolvant dv , din soluție (fig. 30). Luăm cantitatea de soluție așa de mare, încît prin scoaterea volumului dv de dizolvant curat, soluția nu s'a concentrat și tensiunea ei de vapori a rămas tot p' . Lucrarea mecanică este

$$-\pi dv \tag{1}$$

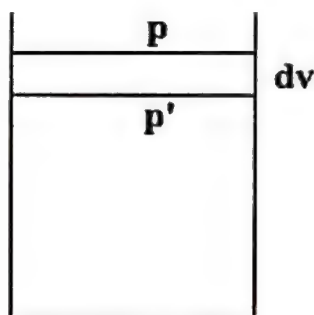


Fig. 30

¹ Care, de altfel, a fost dedus și pe cale pur cinetică.

Ca să readucem volumul dv de dizolvant de tensiune p în soluție, distilăm izoterm această cantitate de dizolvant în soluție și obținem lucrarea mecanică

$$dxRT \log \frac{p}{p'} \quad (2)$$

unde dx însumează numărul de mol. gr. de dizolvant conținute în volumul dv . Transformările efectuate, izoterme și reversibile, alcătuiesc un ciclu închis. Atunci, conform cu legea a II-a, avem

$$-\pi dv + dxRT \log \frac{p}{p'} = 0$$

sau

$$dxRT \log \frac{p}{p'} = \pi dv \quad (3)$$

Dar dacă soluția are n mol. gr. de corp dizolvit în volumul V , avem

$$\pi V = nRT \quad (4)$$

Pe de altă parte, dacă v e volumul molecular al dizolvantului, avem

$$dv = dxv \quad (5)$$

Din (3), (4) și (5) avem

$$dxRT \log \frac{p}{p'} = \frac{nRT}{V} dxv$$

ceea ce dă

$$\log \frac{p}{p'} = n \frac{v}{V} \quad (6)$$

Dar în volumul de dizolvant V avem N mol. gr. de dizolvant; atunci volumul v al unei molecule-gr. este

$$v = \frac{V}{N}$$

ceea ce transformă pe (6) în

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{n}{N} \quad (7)$$

Cînd soluția e foarte diluată, p' e foarte aproape de p ; putem scrie

$$\log \frac{p}{p'} = \log \left(1 + \frac{p}{p'} - 1 \right) = \log \left(1 + \frac{p-p'}{p'} \right)$$

Dezvoltăm logaritmul natural în serie și ne oprim la termenul întâi; avem

$$\log \frac{p}{p'} = \log \left(1 + \frac{p-p'}{p'} \right) = \frac{p-p'}{p'}$$

care cu (7) dă

$$\frac{p-p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad (8)$$

Formula aceasta apare astfel ca o consecință atît a aplicării legii a II-a a termodinamicii, cît și a considerațiilor pur cinetice.

Merită a fi dezvoltate și unele considerațiuni în legătură cu formula fundamentală a energiei libere

$$F = U - TS \quad (1)$$

Considerăm o cantitate mare de soluție, care are n molecule gr. de corp dizolvit în volumul V și tensiunea de vapori p' ; punem soluția în contact cu volumul v al unei molecule-gr. de dizolvant. Energia liberă a sistemului e dată de (1). Dar corpul dizolvit de la sine difuzază în volumul v și entropia trebuie să crească. Ni închipuim că soluția e așa de diluată, încît adăogirea unei mol. gr de dizolvant nu mai dă loc la nici un fenomen termic; ni mai închipuim că am luat o cantitate de soluție așa de mare, încît adăogarea volumului v de dizolvant lasă tensiunea de vapori p' neschimbată. De asemenea, V e mare în comparație cu v . Procesul difuziunii avînd loc la temperatură constantă, avem din (1)

$$dF = -T dS \quad (2)$$

căci U poate fi considerat constant, întrucît diluarea nu dă loc la fenomene termice. Deoarece $dS > 0$, se vede că variația energiei libere e negativă, $dF < 0$. Avem o pierdere a capacității sistemului pentru producere de lucru mecanic. Această variație o aflăm din distilarea izotermă a moleculei-gr. de

dizolvant din volumul v în soluție; lucrarea mecanică ce o putem obține este

$$RT \log \frac{p}{p'} \quad (3)$$

unde p e tensiunea de vapori a dizolvantului curat. Prin trecerea de la sine, prin difuziune, a moleculei gr. de dizolvant în soluție, se pierde posibilitatea de a avea această lucrare mecanică. Aplicăm formula (4) de la pag. 143¹.

$$RT \log \frac{p}{p'} + dF = 0 \quad (4)$$

Atunci

$$RT \log \frac{p}{p'} = TdS \quad (5)$$

Asta arată că

$$p > p'$$

Relația (4) o putem utiliza mai departe astfel: punem între soluție și volumul v un piston semipermeabil. Odată cu difuziunea, obținem lucrarea mecanică exterioară πv , unde π e presiunea osmotică a soluției. Procesul fiind acum izoterm și reversibil, $-dF$ reprezintă lucrarea mecanică exterioară

$$-dF = \pi v \quad (6)$$

Atunci

$$RT \log \frac{p}{p'} = \pi v \quad (7)$$

Dar

$$\pi V = nRT$$

Urmează

$$RT \log \frac{p}{p'} = nRT \frac{v}{V} \quad (8)$$

Dar în volumul V avem N molecule gr. de dizolvant; atunci

$$V = Nv$$

¹ În volumul de față, pag. 168 (n. ed.).

și relația (8) trece în

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

de unde ușor avem, ca mai sus,

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Aplicînd formula (5), putem calcula direct dS . Înainte de difuziune, entropia corpului din soluție, considerat ca un gaz fără dizolvant, ar fi pentru n mol. gr.

$$S_1 = n C_v \log T + n R \log v_1 + C$$

Putem ține samă de faptul că acest corp se găsește în soluție luînd altă constantă, K în loc de C . Avem deci pentru n mol. gr.

$$S_1 = n C_v \log T + n R \log v_1 + K$$

v_1 e volumul care conține molecula-gr. de corp dizolvit, adică

$$v_1 = \frac{V}{n}$$

Atunci

$$S_1 = n C_v \log T + n R \log \frac{V}{n} + K \quad (9)$$

După difuziune avem

$$S_2 = n C_v \log T + n R \log \frac{V + v}{n} + K$$

ceea ce dă

$$dS = S_2 - S_1 = n R \left[\log \frac{V + v}{n} - \log \frac{V}{n} \right]$$

sau

$$dS = n R \log \frac{V + v}{n} \quad (10)$$

Din (5) și (10), avem

$$RT \log \frac{p}{p'} = TdS = nRT \log \frac{V+v}{V} \quad (11)$$

sau

$$\log \frac{p}{p'} = n \log \left(1 + \frac{v}{V} \right) = n \frac{v}{V} \quad (12)$$

sau, deoarece $V = Nv$, avem în definitiv

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

4. Presiunea coloanei hidrostatice din osmometru. Demonstrația lui Arrhenius

Pe baza celor dezvoltate mai înainte, putem ușor să ni dăm samă de ceea ce se petrece într'un osmometru. La început avem față în față soluția cu tensiunea de vapori p' și dizolvantul cu tensiunea $p > p'$; în asemenea împrejurări, avem o adevărată distilare izotermă a dizolvantului prin perețele semipermeabil. Dizolvantul trecând în soluție, aceasta se ridică în tubul piezometric și determină o presiune hidrostatică a coloanei de lichid. Procesul va continua câtă vreme vom avea $p > p'$. Dar soluția din osmometru se comprimă sub acțiunea presiunii hidrostatice. Am arătat¹ că prin comprimare tensiunea de vapori p' a soluției crește. Această creștere va înceta când, în urma comprimării în osmometru, vom avea $p = p'$. Atunci se va stabili starea de echilibru în aparat. Am arătat² că aplicând formula

$$RT \log \frac{p}{p'} = V \Delta \pi$$

ajungem la formula lui Raoult; aici $\Delta \pi$ este presiunea hidrostatică a coloanei de lichid din osmometru, sau presiunea dată de manometrul cu aer comprimat din aparatul lui Pfeffer. După teoria cinetică, același $\Delta \pi$ reprezintă presiunea care a dilatat lichidul, adică presiunea de gaz a substanței dizolvite. Înțelegem

¹ Atît în *Teoria cinetică* (pag. 169), cît și în volumul de față, de termodinamică, la pag. 98 (n. a.); în ediția noastră, pag. 119 (n. ed.).

² În *Teoria cinetică*, la pag. 171.

acum de ce presiunile osmotice calculate de Van't Hoff și cele măsurate cu osmometrul concordă atât de bine între dîsele.

Pe vremea stabilirei teoriei soluțiilor, aceste relațiuni însă nu erau așa de evidente. De aceea, Arrhenius a căutat să dovedească egalitatea dintre presiunea hidrostatică a coloanei de lichid și aceea de gaz a substanței dizolvite, printr-o demonstrație specială, pe care o dăm în cele ce urmează. Ca punct de plecare luăm formula

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N} \quad (1)$$

Ni închipuim osmometrul pus sub un clopot de sticlă și înconjurat de o atmosferă alcătuită numai din vapori de dizolvant. Într'un plan orizontal trebuie să domnească pretutindeni aceeași presiune¹; atunci sus la coloana de lichid avem pretutindeni tensiunea de vapori p' , jos pretutindeni p . Dacă h e înălțimea coloanei de lichid și dacă σ e densitatea ortobarică a vaporilor, avem

$$p - p' = hg\sigma \quad (2)$$

Din

$$p'V = p' \frac{M}{\sigma} = RT$$

scoatem

$$\sigma = \frac{p'M}{RT}$$

M este pondul molecular al dizolvantului. Atunci (2) trece în

$$p - p' = hg \frac{p'M}{RT}$$

sau

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{hgM}{RT} \quad (3)$$

¹ După dezvoltările de la pag. 100-101 (n. a.), corespunzând paginilor 120-122 din ediția de față (n. ed.).

Din (1) și (3) avem

$$\frac{igM}{RT} = \frac{n}{N} \quad (4)$$

Dacă ρ e densitatea lichidului, putem scrie relația (4) astfel

$$ig\rho = \frac{n}{N} \frac{RT}{\frac{M}{\rho}} \quad (5)$$

Dar $M/\rho = v$ e volumul molecular al dizolvantului lichid. Avem

$$ig\rho = \frac{n}{N} \frac{RT}{v} \quad (6)$$

Cele N mol. gr. de dizolvant au volumul

$$Nv = V$$

în care se găsesc dizolvate n mol. gr. de corp; notăm cu π presiunea hidrostatică

$$ig\rho = \pi$$

Atunci (6) trece în

$$ig\rho V = \pi V = nRT$$

ceea ce arată că presiunea π din osmometru este egală cu a celor n molecule gr. de corp dizolvit dacă în stare de gaz ar ocupa volumul V , cât ocupă în soluție.

Reciproc: dacă presiunea hidrostatică a coloanei de lichid este egală cu π din formula

$$\pi V = nRT$$

putem ușor demonstra că trebuie să avem

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Cum vedem, atât din punct de vedere cinetic, cât și termodinamic, ajungem la aceleași concluzii.

5. Izotonism

Două soluții se zic izotonice când au aceeași presiune osmotică. Vom trece răpede în revistă diferitele metode întrebuințate pentru determinarea experimentală a izotonismului la soluții în același dizolvant.

1. Metoda plasmolizei

De Vries studia la microscop secțiuni de *begonia manicata*, *spyrogira* și *tradescantia discolor*; la microscop, celulele acestor plante se arată de formă poliedrică. Puse în soluții concentrate se constată că o piele elastică, protoplastul, se disface de păretele celular și se mișcă liber, alcătuind în interior un fel de globulă, legată încă de păreți prin niște firisoare (fig. 31); puse în apă distilată sau soluții diluate la microscop, se constată fenomenul contrar: protoplastul se umflă. Membrana aceasta joacă rol de membrană semipermeabilă, deoarece apa poate trece prin păretele ei, pe când substanțele dizolvite nu trec. În celulele veștede, protoplastul, după ce pierde apă, ia forma arătată în fig. 31, II.

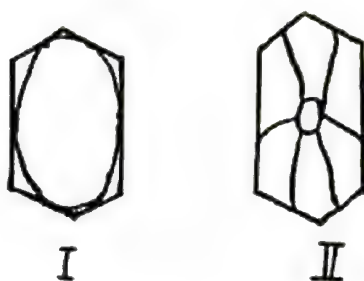


Fig. 31

Să punem celule de acestea în soluții de diferite substanțe în apă; potrivim concentrările lor așa că protoplastul de abea se desprinde de păretele celular și celula arată starea I. Atunci soluția exterioară are aceeași presiune osmotică ca și conținutul celular și deci toate soluțiile acestea sînt izotonice (izosmotice) între dînsese și cu conținutul celular. Metoda aceasta e metoda plasmolizei. Este interesant de notat că soluțiile cari sînt izotonice la o anumită temperatură, rămîn izotonice și la alte temperaturi, ceea ce dovedește că variația presiunii osmotice cu temperatura este aceeași, independent de natura moleculelor dizolvite, întocmai ca la gaze. Determinarea izotonismului a

putut servi la fixarea unor ponduri moleculare. Așa pentru rafinoză¹ pe baza analizei se propuseră mai multe formule: a lui Berthelot și Ritthausen, $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3H_2O = 396$, a lui Loiseau și Scheibler, $C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 5H_2O = 594$ și a lui Tollens și Rischbiet, $C_{36}H_{64}O_{32} \cdot 10H_2O$, cu pondul molecular 1188. Prin metoda plasmolizei, se constată că o soluție cu 5,96% rafinoză este izotonică cu alta 0,1 normal zaharoză. Soluția de rafinoză are atunci la 1000 gr. 59,96 rafinoză și este decinormală, ceea ce însemnă că pondul molecular al rafinozei este 596, în bun acord cu formula lui Loiseau și Scheibler.

2. Metoda hemolizei

Donders și Hamburger o utilizează în chipul următor: iau sînge defibrinat, dar care mai are globule roșe și-l adaugă la soluții de diferite concentrări; se observă două fenomene deosebite după felul concentrărilor. În soluții concentrate, celulele rămîn întregi, dar se strîng curînd la partea de jos a soluției care rămîne incoloră. În soluțiile diluate, din contra, celulele se umflă, plesnesc și cedează colorantul lor soluțiilor în cari au fost puse (hemoliza).

Membrana globulelor roșe este semipermeabilă. În soluții concentrate, cu presiune osmotică mai mare decît a conținutului celular (soluții hipertonică), iese apă din celulă, volumul ei devine mic, densitatea crește și globula cade la fund. În soluții diluate, cu presiunea osmotică mai mică decît a conținutului celular (soluții hipotonice), trece apă din soluție în celule, acestea se umflă și, plesnind, cedează colorantul. Variînd concentrările, vom putea determina o limită superioară a concentrărilor soluțiilor la cari se observă hemoliza și o limită inferioară a celor la cari hemoliza nu are loc. Media acestor două concentrări limită arată soluția care este izotonică cu conținutul celular. În felul acesta, se pot pregăti soluții izotonice care au $a\%$ NaCl, $b\%$ SO_4Na_2 etc. Concentrările găsite pe calea aceasta corespund aceloră găsite prin metoda plasmolizei.

Metodele descrise pînă acum, plasmoliza și hemoliza, permit să se determine numai o serie de soluții izotonice, anume acelea cari-s izotonice cu conținutul celular. Koepe și Heddin modifică metoda cu globulele roșe, arătînd că se pot pregăti așa serii de soluții izotonice, mai concentrate decît acelea de mai înainte. Ei utilizează un mic vas de forma celui din fig. 32.

¹ Van't Hoff, *Vorlesungen* II, pag. 30 (1899).



Fig. 32

La un volum determinat de sânge defribinat, adăugă un volum cunoscut de soluție concentrată. Presiunea osmotică a acestor soluții hipertone determină o scădere a volumului globulelor roșii, cari, căzînd, se adună în capilara gradată și deci volumul acestor globule poate fi măsurat. Cu cît soluția e mai concentrată, cu atît volumul cetit e mai mic. Soluții hipertone, cari dau același volum al globulelor roșii, exercitează o acțiune egală asupra acestor globule și deci sînt izotonice între dîsele. Se pot așa determina soluții izotonice.

	NaCl	SO ₄ K ₂	NO ₃ K
izotonice	$a \%$	$b \%$	$c \%$
izotonice	$a_1 \%$	$b_1 \%$	$c_1 \%$

3. Metoda lui Tammann sau metoda umbrelor

E o metodă generală pentru determinarea izotonismului. Dacă în calea unor raze de lumină punem gaze ori lichide, cari dau curenți din cauza unor deosebiri de densitate, se constată pe un pãrete niște umbre cari se mișcă în sus sau în jos. Iată în ce chip se folosește Tammann de acest fenomen pentru determinarea izotonismului. El pune într'un vas cu pãreți paralele o soluție de 2% ferocianură de potasiu. Cu o pipetă pune în vas o globulă dintr-o soluție de SO₄Cu concentrată. Se formează membrana de ferocianură de cupru, care separă cele două soluții. Dacă presiunile osmotice din interior și exterior sînt egale, schimbul de apă prin pãretele semipermeabil e nul și, luminînd vasul, pe ecran nu se vede nimic. Dacă însă soluția din interior are o presiune osmotică mai mare decît cea din exterior, trece apă din afară înlăuntru și soluția de

ferocianură de K din afară se concentrează în părțile vecine cu membrana semipermeabilă. Această concentrare va da loc la o mișcare de lichid în regiunea O', de la globulă în jos, ceea ce se va constata prin umbrele mișcătoare de pe ecran (fig. 33).

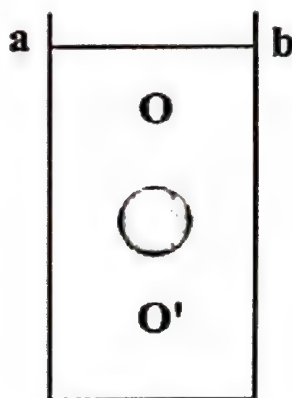


Fig. 33

Dacă, din contra, presiunea osmotică din afară este mai mare decât cea a soluției de SO_4Cu din interior, va trece apa din interior în afară, se va dilua soluția de ferocianură și vom avea curent în regiunea de sus, oab, de la o în jos, ceea ce se va constata pe ecran prin mișcarea corespunzătoare a umbrelor.

Practic se pleacă de la soluție 2% de ferocianură de K și 2% de sulfat de Cu. Să diluăm acum soluția de ferocianură; vom vedea că trebuie să-i adăugăm a gr. la 100 de NaCl, $b\%$ de SO_4K_2 etc. pentru a readuce izotonismul. Atunci cu $a\%$ NaCl și $b\%$ SO_4K_2 facem soluții izotonice. După cât diluăm de tare soluția, vom putea varia mult valorile lui a și b și deci metoda aceasta e o metodă generală.

Metoda lui Tammann descrisă mai sus e în strînsă legătură cu experiențele cunoscute sub numele de grădina chimică. Cristali de sulfat de cupru, puși într-o soluție potrivit de diluată de ferocianură de K, se acoperă cu o membrană semipermeabilă de ferocianură de cupru, prin care pătrunde apa în interior. Apa pătrunsă dizolvă din cristalii de sulfat de Cu, membrana e supusă așa la mari presiuni în interior și ea cedează unde rezistența e mai slabă. Se produc eșiri de soluție de sulfat de cupru, cari la rîndul lor se acoperă cu membrana de ferocianură de cupru; fiecare eșire alcătuiește astfel un braț și se obțin așa figuri cu caracter arborescent. Foarte frumoase figuri de acestea se obțin punînd diferiți cristali în soluții de silicați. Leduc¹ a variat

¹ Documents du progrès, sept. 1909.

foarte mult aceste experiențe.

Van't Hoff¹ relatează niște interesante experiențe ale doctorului Massart din Liège. Acest doctor a ales ca membrană semipermeabilă aceea a ochiului omenesc. Punînd în ochi soluții inofensive, el constată că, dacă soluția e concentrată, ochiul se închide fără voe și lăcrămează; așa se produce diluarea soluției. Din contra, cu soluții diluate, se observă tendința ca ochiul să rămînă deschis, așa încît prin evaporare soluția să se concentreze. Soluțiile puse în ochi erau în prealabil încălzite la temperatura corpului. Se pot varia concentrările pînă cînd cele două tendințe nu se mai observă și se determină așa concentrarea care face soluțiile izotonice cu conținutul celular.

Din nou s'a arătat că pentru diferitele corpuri experimentate concentrările soluțiilor izotonice sînt aceleași ca și cele obținute pe calea plasmolizei și a hemolizei. Tot dr. Massart a arătat că unii bacili sînt foarte sensibili pentru anumite limite ale presiunii osmotice. Sub microscop se pune o capilară în care este bulion; „îndată ce bacilii îl simțesc, ei se mișcă spre bulion. Se adaugă bulionului diferite substanțe în diferite concentrări. Bacili, ca *Polytoma Uvella*, se mișcă imediat în capilară, dar mor răpede, îndată ce concentrarea trece mai mult ori mai puțin de anumite limite. Alți bacili, mai flegmatici, ca *Bacillus megatherium*, trec în capilară, numai dacă simțesc că nu-s amenințați cu moartea; în caz contrar se opresc la intrare”.²

Variațiile de concentrare se arată și aici ca fiind aceleași ca la soluțiile izotonice. Determinările de izotonie au arătat că cele mai multe celule au o presiune osmotică de vreo 4 atm; celulele tinere au o presiune osmotică mai mare decît cele bătrîne. La plantele veștede, conținutul celular are presiune osmotică mai mare decît în părțile neveștejite. Sînt unele bacterii cu presiune osmotică mare, de vreo 10 atm și se înțelege atunci puterea lor de a absorbi din celulele cu cari vin în contact și a căror presiune osmotică e mai mică.

6. Rîdicarea punctului de fierbere. Ebulioscopie

Un lichid intră în fierbere cînd tensiunea vaporilor lui este egală cu presiunea ce apasă asupra lichidului. De aceea, dacă dizolvantul curat intră în fierbere la temperatura T , cînd tensiunea de vapori a lichidului este p , soluția cu tensiunea de vapori $p' < p$ nu va putea fierbe tot la temperatura T , ci va

¹ *Acht Vorträge*, pag. 49 (1902).

² Van't Hoff, *Acht Vorträge*, pag. 49.

trebui să ridicăm temperatura soluției până la $T' > T$, când și tensiunea de vapori a soluției devine p .

Admițînd că corpul dizolvit nu-i volatil, în fierbere soluția trimete către vapori numai molecule de-ale dizolvantului. De aceea, prin distilare putem separa dizolvantul de corpul nevolatil dizolvit. În concordanță cu concluzia de mai sus, încă de mult s'a constatat experimental că o soluție fierbe totdeauna la o temperatură mai înaltă decît dizolvantul curat. Mai mult decît atît, Raoult a arătat pe cale experimentală

1. Că ridicarea punctului de fierbere, $T' - T = \Delta T$, este proporțională cu concentrarea soluției;

2. Soluțiile equimoleculare prezintă aceeași valoare a lui ΔT . În special cînd la 1000 gr. de dizolvant dizolvăm cîte o moleculă-gr. de corp străin, valoarea comună a lui $\Delta T = E$ este o constantă, independentă de corpul dizolvit și se numește ridicarea moleculară a punctului de fierbere. Valoarea lui E este caracteristică pentru un dizolvant și poate fi determinată pe cale experimentală. Valorile lui E astfel găsite le vom da într'un tablou mai la vale.

Să presupunem că la 1000 gr. de dizolvant am dizolvat a gr. de substanță. Atunci vom avea

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M}$$

În această expresiune cunoaștem ΔT , determinat experimental cu un termometru Beckmann de exemplu, apoi E și a . Putem afla atunci pe M . Metoda aceasta de determinare a pondurilor moleculare constituie metoda ebullioscopică.

Van't Hoff a arătat cel dintîi cum putem calcula teoretic E pentru fiecare dizolvant. Căldura de evaporare moleculară λ a unui lichid la temperatura de fierbere T este dată de

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - v)$$

Deoarece v e mic față de V , avem

$$\lambda = TV \frac{dp}{dT}$$

și cu ajutorul relației

$$pV = RT$$

aplicată vaporilor, avem

$$\lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

Scriem expresiunea aceasta sub forma

$$dT = \frac{RT^2}{\lambda} \frac{dp}{p}$$

relațiune care permite să calculăm creșterile dT ale punctului de fierbere, pentru fiecare creștere a presiunii dp . Admițînd că soluțiile sînt diluate, variațiile lui dT cu dp sînt aceleași la soluții ca și la dizolvantul curat. Să notăm cu $\Delta T = T' - T$ valoarea lui dT pentru valoarea $dp = p - p'$; atunci avem pentru soluție

$$T' - T = \Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} \frac{p - p'}{p'}$$

Am găsit

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

Atunci

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\lambda} \frac{n}{N}$$

Am pregătit însă soluția dizolvînd a gr. de substanță la 1000 gr. de dizolvant; aceste a gr. de substanță dizolvită fac

$$n = \frac{a}{M} \text{ molecule gr.}$$

Dacă l este căldura de evaporare pentru 1 gr, pentru 1000 gr. ea va fi $1000l = N\lambda$. Atunci avem

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000l} n$$

Exprimînd l în calorii, avem pentru R valoarea 1,98 cal. și formula devine

$$\Delta T = \frac{0,00198T^2}{l} n$$

ceea ce arată că ridicarea moleculară a punctului de fierbere este, rotunjind cifrele

$$E = \frac{0,002}{l} T^2$$

Ea poate fi calculată deci pentru fiecare dizolvant din cunoașterea lui l și a punctului de fierbere T . Expresiunea aceasta a lui E se datorează lui Van't Hoff. Raoult căutase o regulă empirică pentru aflarea lui E , dar n'a reușit să găsească. În tabloul următor, avem pe de o parte valorile lui l , $t^{\circ}\text{C}$, iar pe de altă parte E calculat și E găsit experimental.

	l calc.	$t^{\circ}\text{C}$	$E = \frac{0,002}{l} T^2$	E găsit
Benzol	92,9	80,3	2,69	2,67
CHCl_3	61,2	58,5	3,82	3,66
CS_2	86,7	46,2	2,35	2,37
$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	44	131,6	7,49	6,32
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	202	78 8	1,22	1,15
Eter	88	35,0	2,15	2,09
H_2O	536	100,0	0,52	0,52

Determinările experimentale ale lui ΔT se fac de obicei cu aparatul lui Beckmann. Pentru chimia organică, Landsberger a imaginat un aparat deosebit de simplu. În genere, aceste determinări prezintă dificultăți, atît din cauza variației presiunii atmosferice, cît și a fenomenelor de supraîncălzire.

7. Scoborîrea punctului de solidificare. Crioscopie

Am văzut¹ că la punctul de topire un corp A prezintă aceeași tensiune de vapori, fie că-l luăm în stare lichidă ori solidă. Această împrejurare dovedește că ambele faze trimet către vapori același număr de molecule pe secundă și cmp. și că deci echilibrul dintre solid și lichid e de natură dinamică. La punctul de topire, corpul solid și cel lichid pot exista în același timp și tocmai acest fapt caracterizează temperatura de topire.

Să presupunem acum că punem un corp solid A, de tensiune de vapori p , la temperatura de topire T nu în corpul A lichid, ci într'o soluție a unei substanțe B în lichidul A (fig. 34).

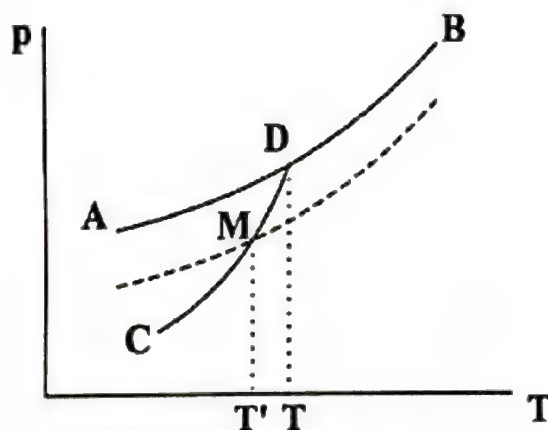


Fig. 34

Între corpul solid A și soluția lui B în A nu mai putem avea echilibru, căci la temperatura de topire T a corpului A, acesta are în stare solidă tensiunea de vapori p , pe când la soluție tensiunea de vapori este $p' < p$. În acest caz, va distila corpul solid A și va trece în soluție, sau utilizînd vorbirea obicinuită, corpul solid A se va topi. La punctul de topire nu mai pot coexista corpul solid și soluția, ci aceasta din urmă silește corpul solid să se topească, cu absorbire de căldură de la mediul înconjurător. Cînd punem ghiață, de exemplu, într'o soluție a unei sări (NaCl de exemplu) în apă, ghiața se topește și amestecul se răcește. Același fenomen are loc cînd punem la un loc ghiață sfărmată la 0°C cu NaCl, ori clorură de calciu cristalizată; sărurile se topesc în picăturile de

¹ La paginile 94-95 (n. a.), corespunzînd paginilor 115-116 din ediția prezentă (n. ed.).

apă lichidă ce se găsește pe gheață și soluția astfel formată silește gheața să se topească, cu absorbire mare de căldură. Amestecul de gheață și sare constituie un amestec frigorifer.

Dar dacă la temperatura de solidificare T solidul nu poate rămâne în echilibru cu soluția, figura arată că un asemenea echilibru poate să se realizeze la T' , unde solidul și soluția au aceeași tensiune de vapori. În figură, linia AB dă tensiunile de vapori ale corpului A lichid, la fiecare temperatură; linia punctată ni dă tensiunile de vapori ale soluției, iar CD pe acelea ale corpului solid A. La $T' < T$, avem deci punctul de solidificare al soluției și se constată astfel că o soluție se solidifică la o temperatură mai joasă decât dizolvantul curat. Cum vedem și fenomenul acesta este o urmare a faptului că, prin dizolvirea unei substanțe B într'un lichid A, tensiunea de vapori a lichidului e scoborâtă. O a doua constatare, ce o mai putem face cu această ocazie, este că la temperatura T' , când soluția se solidifică, se separă din soluție corpul A curat. Atunci prin solidificări repetate, vom reuși să purificăm pe A și în același timp concentrăm soluția.

Vrem să vedem acum care este legea fenomenului. Pe cale experimentală, Raoult a stabilit:

a. Scoborîrea punctului de solidificare (congelare) $\Delta T = T - T'$ este proporțională cu concentrarea soluției, calculată de exemplu la 1000 gr;

b. Pentru cantități equimoleculare dizolvite în 1000 gr. de dizolvant, scoborîrile ΔT sînt aceleași. În special cînd dizolvăm cîte o moleculă-gr., scoborîrea ia valoarea E , aceeași oricare ar fi corpul dizolvit; E se numește scoborîre moleculară.

Dacă notăm cu a și M numerele de grame dizolvite la 1000 gr. de dizolvant și dacă ΔT este scoborîrea punctului de solidificare pentru concentrarea a și E pentru concentrarea M (M = pondul molecular al substanței dizolvite), avem, conform legilor de mai sus,

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M} \quad (1)$$

relațiune care permite să determinăm pe M . Avem așa la îndămină o excelentă metodă pentru determinarea pondurilor moleculare. În laboratoare, se

utilizează în acest scop aparatul lui Beckmann.

Din dezvoltările de pînă acum, se vede că proprietățile soluțiilor studiate pînă acum, și anume presiunea osmotică, scoborîrea tensiunii de vapori, rîdicarea punctului de fierbere și scoborîrea punctului de solidificare, sînt proprietăți coligative. În relațiunea (1), cîțul $\frac{a}{M} = n$ reprezintă numărul de molecule gr., de corp dizolvite în 1000 gr. de dizolvant. Atunci (1) trece în

$$\Delta T = nE \quad (2)$$

Relațiunea (2) cuprinde în ea ambele legi experimentale găsite de Raoult.

Valoarea lui E poate fi determinată experimental. Ni propunem să demonstrăm în ce chip a arătat Van't Hoff că putem calcula pe E . După cum pentru un lichid căldura de evaporare este dată de

$$\lambda = T \frac{dp}{dT} (V - v) \quad (3)$$

tot așa căldura de sublimare este dată de relațiunea¹

$$\sigma = T \frac{dp}{dT} (V' - v') \quad (4)$$

Ținînd samă de

$$pV = RT$$

și considerînd că v și v' sînt mici față de V și V' , am arătat că

$$\lambda = \frac{RT^2}{p} \frac{dp}{dT}$$

care trece în

$$\frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{dp}{p}$$

Prin integrare avem imediat

$$\log p = -\frac{\lambda}{RT} + C \quad (5)$$

¹ Cum am arătat la pag. 98 (n. a.); pag. 119 din ediția prezentă (n. ed.).

O formulă analogă avem pentru tensiunea de vapori a corpului solid. Fixăm în tabloul următor valorile lui p la fiecare temperatură:

	solid	lichid curat	soluție
T	p	p	p'
T'	p''	p_1	p''

Pentru solid, avem

$$\log p = -\frac{\sigma}{RT} + C \text{ la } T$$

$$\log p'' = -\frac{\sigma}{RT'} + C \text{ la } T'$$

de unde

$$\log \frac{p}{p''} = \frac{\sigma}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\sigma}{R} \frac{T - T'}{TT'} \quad (6)$$

Cînd T și T' sînt apropiate, putem scrie în (6) $TT' = T^2$. Rezultă

$$\log \frac{p}{p''} = \frac{\sigma}{R} \frac{T - T'}{T^2} \quad (7)$$

În același mod, obținem pentru lichid

$$\log \frac{p}{p_1} = \frac{\lambda}{R} \frac{T - T'}{T^2} \quad (8)$$

Scăzînd (8) din (7), obținem

$$\log \frac{p_1}{p''} = \frac{\sigma - \lambda}{R} \frac{T - T'}{T^2} \quad (9)$$

Dar după legea I a termodinamiceii, avem

$$\sigma = \lambda + l_1$$

unde l_1 e căldura moleculară de topire. Atunci (9) dă

$$\log \frac{p_1}{p} = \frac{l_1}{RT^2} (T - T') \quad (10)$$

La T' , lichidul curat are tensiunea de vapori p_1 , iar soluția p''

$$\log \frac{p_1}{p''} = \frac{p_1 - p''}{p''} = \frac{n}{N}$$

notînd cu N numărul de mol. gr. de dizolvant, în cari avem dizolvate n mol. gr. Atunci (10) trece în

$$T - T' = \Delta T = \frac{RT^2}{l_1} \frac{n}{N} \quad (11)$$

Fie l_1 căldura de topire pentru 1 gr.; după modul cum pregătim soluțiile, cele N molecule gr. de dizolvant corespund la 1000 gr. de lichid

$$1000l = Nl_1$$

și (11) trece în

$$\Delta T = \frac{RT^2}{1000l} n \quad (12)$$

Exprimînd l în calorii, avem pentru R aproximativ $R = 2$ cal. și în definitiv obținem

$$\Delta T = \frac{0,002T^2}{l} n \quad (13)$$

relațiune analogă cu cea de la rîdicarea punctului de fierbere. Expresiunea

$$\frac{0,002T^2}{l}$$

reprezintă scoborîrea moleculară a punctului de solidificare, adică avem

$$E = \frac{0,002}{l} T^2 \quad (14)$$

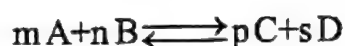
În tabloul care urmează, dăm valorile lui E găsite experimental și acelea calculate cu ajutorul relației (14) a lui Van't Hoff, la cîteva lichide întrebuițate ca dizolvanți.

	E găsit experimental	E calculat = $\frac{0,002 T^2}{l}$
Fenol	7,4	7,7
Naftalen	6,9	6,94
p. toluidin	5,1	4,9
Acid palmitic	4,4	4,4
Apă	1,85	1,87
Benzol	5,10	5,12

Metoda pentru determinarea pondurilor moleculare din scoborîrea punctului de solidificare este metoda crioscopică.

Izoterma de reacțiune. Extinderea legii echilibrului de la gaze la soluții

Să admitem că punem un dizolvant în contact cu un amestec de gaze în echilibru chimic. Avem



Am găsit la gaze

$$\frac{c^p d^s}{a^m b^n} = K \quad (1)$$

Gazurile se dizolvă în lichid. Admitem că se aplică legea lui Henry. Concentrările substanțelor care se găsesc în echilibru în lichid sînt a_l , b_l , c_l și d_l . Ținem samă și de relațiile

$$a = K_1 a_l, \quad b = K_2 b_l, \quad c = K_3 c_l \quad \text{și} \quad d = K_4 d_l$$

cari exprimă legea lui Henry; K_1 , K_2 , ... sînt constante. Izoterma de reacțiune (1) trece în

$$\frac{K_3^p c_l^p K_4^s d_l^s}{K_1^m a_l^m K_2^n b_l^n} = K$$

ceea ce se scrie

$$\frac{c_l^p d_l^s}{a_l^m b_l^n} = C = \text{constantă}$$

după ce trecem toate constantele în membrul al doilea. Se vede că legea maselor se aplică astfel și la cazul corpurilor din soluție, cînd ele urmează legea lui Henry. Constanta C se vede că e deosebită de K .

V

DETERMINĂRI DE PONDURI MOLECULARE. REZULTATE

Determinările de ponduri moleculare se fac obicinuît 1. ori din densitatea gazurilor și vaporilor raportată la aer, ori 2. din proprietățile soluțiilor. Ambele metode conduc, în general, la aceleași rezultate. În unele cazuri însă, se obțin alte rezultate decît acelea la cari ni așteptăm pe baza formulei chimice. Asemenea anomalii s'au întîlnit atît la gazuri, cît și la soluții și cercetarea lor a fost punctul de plecare pentru descoperirea unor importante fenomene noi. De aceea, vom trece aceste anomalii, pe scurt, în revistă. Ni vom ocupa întîi de anomaliile observate cu ocazia determinărilor densităților de vaporii ori gazuri, apoi de acelea relative la proprietățile soluțiilor.

A. Anomalii la densitățile de vaporii. Polimerizare-disociare

Aceste anomalii sînt de două feluri.

1. Uneori pondul molecular calculat e mai mare. Așa e cazul CH_3COOH . Deși ni așteptăm să găsim $M = 60$, totuși valorile obținute sînt 90-95. Se explică faptul prin polimerizarea parțială a moleculelor de acid acetic.

2. Alteori se obțin pentru pondul molecular numere prea mici. Observațiile clasice sînt acelea relative la NH_4Cl , PCl_5 ; NH_4Cl , la care pondul molecular găsit din densitatea de vaporii este pe jumătate din cel așteptat; la carbamat de NH_4 , $(\text{NH}_2\text{COONH}_4)$ el este $1/3$; formula

$$M = 28,9 d$$

arată că densitățile de vaporii sînt prea mici. Față de aceste constatări, mulți exprimară părerea că nu se poate menține regula lui Avogadro. Cannizzaro (1857), Kopp și Kekule (1858) exprimară, din contra, părerea că aceste cazuri trebuiesc studiate meținîndu-se legea lui Avogadro și căutînd explicarea la schimbarea ce o suferă moleculele, cari se discompun, parțial sau total, în

substanțe de pond molecular mai mic. H. S. Claire Deville (1857) numi acest fenomen disociare.

La NH_4Cl disocierea fu dovedită de Pebal, ținându-se samă că produsele de disociare NH_3 și HCl , de pond molecular deosebit, trec prin deschideri mici, cu replegiuni deosebite. În modul acesta ele se separă. Skraup execută în chip simplificat experiența lui Pebal, punînd într'un tub de combinațiune de 10-20 mm diametru interior, cam pe la jumătate, un dop de azbest de vreo 5 mm. grosime; chiar la mijloc, lîngă dop, se pun fragmente de NH_4Cl , iar la capătul tubului, în partea cu aceste fragmente, o hîrtie albastră de turnesol (Lakmus); în partea cealaltă a tubului, o hîrtie de turnesol roșă. Dacă încălzim clorura de amoniu, amoniacul produs trece prin dop și înalbăstrește hîrtia roșă, iar HCl înroșește pe cea albastră. Dacă continuăm cu încălzirea, colorile se schimbă din nou, din cauza noilor gazuri care vin.

La PCl_5 gazoasă, disociarea se arată prin coloarea galbănă-verde a substanței la temperaturi înalte, din cauza clorului (Deville). La disociarea N_2O_4 rezultă NO_2 , care e colorat în roșu-brun, pe cînd N_2O_4 e slab gălbui. H. S. Cl. Deville a imaginat (1863) o metodă, a tubului cald-răce, prin care punea în evidență disociarea CO_2 , SO_2 și HCl . Aparatul consta dintr'un tub de argint, pus în interiorul unui tub de porțelan. Prin tubul de argint circula un curent de apă răce, pe cînd tubul de porțelan era încălzit la incandescență. Gazurile rezultate din disociare erau răcite brusc la atingerea de tubul interior cu apă și nu se mai recombinau; cu modul acesta se putea pune în evidență fenomenul, pe cînd răcirea înceată a unui gaz disociat permite moleculelor să se recombine și fenomenul nu poate fi observat. Metoda fu generalizată și s'a arătat că se poate urmări fenomenul chiar cantitativ (Nernst la NO , Nernst și Wartenberg la apă).

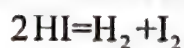
Fenomenele de disociare conduc la echilibre chimice. Vom cerceta acum cîteva cazuri de echilibre chimice, considerîndu-le mai întîi în sistem omogen, apoi în sistem eterogen.

Echilibre în sistem omogen

Substanțele se găsesc în orice stare, gazoasă, ori lichidă.

a. *Gazuri în sistem omogen.* Cazurile clasice sînt:

1. Acidul HI gazos. Disociarea prin căldură are loc după formula



Din contra, cînd HI disociază sub influența luminei, avem



Disociația prin căldură a HI fu urmărită de Hautefeuille și Lemoine. Se ajunge la aceeași stare de echilibru, fie că plecăm din HI, ori din H_2 și I_2 (Lemoine). La echilibru

$$\frac{c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2}}{c_{\text{HI}}^2} = K = \frac{c^2}{c_{\text{HI}}^2}$$

întrucît $c_{\text{H}_2} = c_{\text{I}_2} = c$. Pentru a urmări reacțiunea, se determină la fiecare temperatură presiunea gazului și apoi ori volumul de H_2 , ori titrimetric HI; într-adevăr trecînd amestecul de gaze prin apă, gazurile se răcesc repede, se prinde H_2 , se dizolvă HI, iar la temperaturi așa de joase H_2 și I_2 nu mai reacționează în chip sensibil, par că sînt indiferente. În relația de mai sus, la numărător și numitor sumele exponenților sînt egale. Dublînd presiunea acidului HI inițial și încălzindu-l apoi la aceeași temperatură, se constată, conform cu relația de mai sus, că avem un raport constant între c_{H_2} și c_{HI} , independent de presiune.

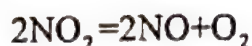
Bodenstein repetă experiențele, deoarece a constatat o influență a pereților steclei din cari erau alcătuite baloanele ori tuburile cu care se opera. Stecla absoarbe cantități apreciabile de HI. Ținînd samă de aceste cantități absorbite, Bodenstein arată că legea maselor se aplică cu toată exactitatea la acest caz.

2. Nathanson studiază disocierea N_2O_4 , determinînd densitatea de vapori sub diferite presiuni, la temperatură constantă. Dacă N_2O_4 n'ar fi deloc disociat, densitatea de vapori ar fi dată de

$$\Delta = \frac{M}{28,9} 0,001293$$

pentru 0° și 760 mm. Dacă gazul ar fi total disociat în NO_2 , pondul molecular ar fi $M/2$ și deci și densitatea $\Delta/2$. Pentru o densitate δ intermediară, putem calcula cît N_2O_4 este disociat. Metoda se aplică la orice temperatură. Salet a putut urmări reacția cantitativ, după intensitatea de colorare.

La 500° , Richardson a arătat că și NO_2 se disociază, conform cu relația



La N_2O_4 se poate urmări disocierea și din căldura specifică¹, și din conductibilitatea pentru căldură.

Urmărind reacțiile la diferite temperaturi, avem valorile lui K = izoterma de reacție, la diferite temperaturi. Cu ajutorul izocorei de reacțiune

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

se poate determina căldura de reacțiune Q^2 . Victor Mayer, determinând densitatea de vapori a iodului în raport cu aerul, a constatat că ea scade cu cât temperatura e mai înaltă. La 600° ea este 8,72 iar la 1500° numai 4,5; de aici înainte e constantă. Aceste variații sînt datorate disocierii moleculei I_2 în atomi de I. Cu ajutorul formulei de mai sus, se poate calcula atunci căldura de disociare a moleculei I_2 . Tot așa s'a constatat că H_2 se disociază în H; sub formă de atomi, hidrogenul este absorbit de paladiu³; în stare născîndă, hidrogenul se prezintă tot sub formă de atomi; H. Langmuir⁴ apreciază la 90 cal. căldura de disociare a H_2 în 2H , iar Nernst o fixază la 100 cal. în vecinătatea lui zero absolut. La S avem o disociare treptată: între 300 - 850° avem moleculele S_8 , S_6 și S_2 ; pe la 1000° numai S_2 . La 1900 - 2000° , Nernst a arătat că 45% din sulf este disociat în atomi S.

Influența unui gaz străin indiferent

Experimental se constată că un asemenea gaz n'are nici o influență asupra disocierii, cînd amestecului de gaze i se aplică legea lui Dalton; adăogarea gazului străin trebuie să se facă la volum constant. Considerăm cazul cînd se adaogă unul din produșii de disociare: de exemplu la HI, dacă adăogăm H_2 , ori I_2 . În acest caz, influența acestuia poate fi prevăzută. De exemplu, pentru cazul cînd într'un volum determinat avem numai HI disociat

¹ Nernst, pag. 407.

² Nernst, pag. 734.

³ Van't Hoff, *Vorlesungen* II, 72 (1899).

⁴ Dr. Karl A. Hofmann, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, pag. 51; Nernst, pag. 408; Langmuir, *Zeitschrift für Elektrochemie* 20, 498 (1914), 23, 217 (1917) și 26, 197 (1920).

parțial, avem

$$\frac{c_{I_2} c_{H_2}}{c_{HI}^2} = K_1 \quad (1)$$

sau punînd presiunile

$$\frac{p_{I_2} p_{H_2}}{p_{HI}^2} = K \quad (2)$$

Să adăogăm o cantitate de H_2 , care ar da în același volum presiunea p , dacă ar fi singură; ar trebui atunci să scriem

$$\frac{p_{I_2} (p_{H_2} + p)}{p_{HI}^2} = K' \quad (3)$$

Dar K' ar trebui să aibă tot valoarea K la aceeași temperatură. Aceasta se va întîmpla numai dacă presiunile parțiale ale I_2 și H_2 se scoboară la valoarea $\pi < p_{I_2} = p_{H_2}$, iar a HI se rîdică la π_1 ; atunci într-adevăr

$$\frac{\pi(\pi + p)}{\pi_1^2} = K \quad (4)$$

Asta însemnă că o parte din moleculele de I_2 și H_2 s'au recombinaat, pentru a ni da molecule nedisociate de HI . Teoria arată deci că adăugarea unuia din produsele de disociare dă disocierea îndărăt. În cazul HI , se vede că este indiferent dacă substanța adăugată este H_2 ori I_2 , pentru același număr de molecule gr. darea îndărăt a disocierei este aceeași. Constatarea aceasta este de toată importanța; ea arată de ce Wurtz a obținut pentru PCl_5 ponduri moleculare normale, cînd a evaporat-o într'o atmosferă de PCl_3 .

Mărginindu-ne la exemplele citate, adăugăm că fenomenele de disociare se întîlnesc foarte des în natură și cu atît mai des, cu cît temperatura e mai înaltă.

b. Echilibre chimice la lichide în sistem omogen

Cazul clasic e cel studiat de Berthelot și Péan de St. Gilles, la esterificarea acidului acetic și a alcoolului etilic. Reacțiunea chimică care conduce la echilibru este



Dacă plecăm de la o mol. gr. de acid și o mol. gr. de alcool și le amestecăm, putem urmări reacțiunea titrând cantitatea de acid; se constată că amestecul cu cele 4 corpuri rămîne neschimbat cînd concentrările de acid și alcool au atins valorile 1/3 mol. gr. iar ale esterului și apei 2/3 mol. gr. Echilibrul poate fi atins plecînd ori de la acid+alcool, ori de la ester+apă.

Cercetările acestea au fost întreprinse prin anii 1862-63. Berthelot și Péan de St. Gilles pleacă de la cantități deosebite de acid ori alcool și determină faza finală a echilibrului. Numerile obținute de dînșii se prezentau ca date izolate și legătura dintre dînsele fu arătată numai mai tîrziu de către Guldberg și Waage (1867), cari au aplicat la acest caz legea maselor. Izoterma de reacțiune dă pentru acest caz

$$\frac{c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{ester}}}{c_{\text{acid}} c_{\text{alcool}}} = K = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4 \quad (1)$$

Dar dacă plecăm de la m mol. gr. de alcool, cari lucrează asupra unei mol. gr. de acid și dacă cantitatea de ester ori apă o notăm cu x mol. gr., atunci cantitățile de acid și alcool cari se mai găsesc în echilibru sînt

$$\begin{aligned} &1 - x \text{ mol. gr. acid} \\ &m - x \text{ mol. gr. alcool} \end{aligned}$$

Pentru echilibru, avem atunci

$$\frac{x^2}{(1-x)(m-x)} = 4 \quad (2)$$

formulă care permite determinarea lui x . Dăm un tablou cu valorile lui m și ale lui x observate și x calculate.

m	x obs.	x calc.
0,05	0,05	0,049
0,18	0,171	0,171
0,33	0,293	0,311
0,50	0,414	0,423

1	0,637	0,667
2	0,858	0,845
8	0,966	0,945

Împrejurarea că legea maselor se aplică așa de minunat la aceste amestecuri lichide dovedește că această lege se aplică vaporilor de alcool și de acid acetic și că tensiunile parțiale ale componentelor sînt, în acest caz, proporționale cu concentrările din amestec.

Influența naturii corpurilor cari iau parte la reacțiune

Menschutkin a constatat că, dacă tratează același acid cu diferiți alcooli, cantitățile de ester produse la echilibru cresc cu pondul molecular al alcoolului; cantitățile sînt mai mari la alcooli primari decît la cei secundari și la aceștia din urmă mai mari decît la cei terțiari. Esterul produs cu alcoolii terțiari se descompunea, în experiențele lui Menschutkin, în acid și o hidrocarbură. Reacția fu studiată mai tîrziu de Konowalow, care făcu să lucreze acizii cu amilenul. Konowalow constată că esterurile curate sînt stabile, chiar la temperaturi mai înalte; numai adăugarea de acid face să se producă disocierea, care conduce la o stare de echilibru. Această stare poate fi atinsă fie plecînd, de exemplu, de la acid acetic+amilen, fie de la ester, acetat de amil. Legea maselor se aplică acestui caz (Nernst și Hohmann). De asemenea, se aplică la acidul acetic și amilen dizolviți în benzol.

Echilibre în sistem eterogen

Dacă în același timp avem în prezență o porțiune din spațiu în care sînt numai gaze, cu alta în care avem numai lichid, sistemul este eterogen. Spațiul gazos are pretutindeni aceeași densitate, cel lichid tot așa. Gibbs a numit faze spațiile acestea caracterizate prin omogenitatea lor. În cazul avut în vedere mai sus, avem două faze: una gazoasă și alta lichidă. Mai putem avea sistem din două faze: una solidă și alta lichidă; solidă și gazoasă; două faze lichide.

Echilibrele cele mai simple, în sistem eterogen, le avem în sistemul de două faze: lichid cu vaporii lui saturați, ori un corp solid cu vaporii lui saturați. La fiecare temperatură un asemenea sistem prezintă o anumită tensiune de vaporii și am văzut că între căldura de evaporare λ , ori cea de sublimare σ și variațiile tensiunii de vaporii cu temperatura avem relațiile cunoscute

$$\lambda = T \frac{dp}{dT}(V - v) \text{ și } \sigma = T \frac{dp}{dT}(V - v)$$

Echilibrele în aceste cazuri sînt independente de cantitățile de lichid ori de vaporii ce le considerăm. Aceste echilibre se numesc complete, pentru că, dacă aducem o schimbare a presiunii de vaporii, menținînd temperatura constantă, una din faze dispare; așa crescînd presiunea cu Δp , vaporii se condensază complet și faza de vaporii dispare; din contra, la temperatură constantă, dacă micșorăm presiunea cu Δp , prin rîdicarea unui piston și dacă ne silim să ținem presiunea constantă $p - \Delta p$, trebuie să rîdicăm neconținut pistonul și dispare faza lichidă complet.

În cele ce urmează, vom lăsa la o parte aceste echilibre „fizice” și vom considera cazul cînd vaporii emiși de solide se disociază. Echilibrul complet se stabilește atunci între faza gazoasă și corpul solid. Teoria acestor echilibre este simplă: corpul solid are la o temperatură dată o anumită tensiune a vaporilor lui; acestor vaporii li corespunde o concentrare anumită pentru temperatura considerată. Rămîne atunci de considerat disocierea acestor vaporii și echilibrul chimic care se stabilește între produsele gazoase de disociare și concentrarea vaporilor emiși. Pentru o temperatură dată, această concentrare ca și cea de sublimare e constantă. Un corp solid (sau lichid) intervine în echilibru cu o concentrare constantă. Vom considera cîteva cazuri bine cunoscute.

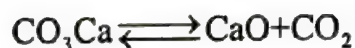
1. Disocierea carbonatului de calciu

Fu studiată în 1867 de Debray; mai tîrziu de Le Chatelier (1886) și Riesenfeld (1909). Disocierea conduce la un echilibru chimic între CO_3Ca , CaO în stare solidă și CO_2 . Ca și la sublimare, se constată că dezvoltarea de CO_2 , la o temperatură dată, se face pînă ce se atinge o anumită presiune,

numită tensiunea de disociare π . Dacă cu o pompă căutăm să ținem tensiunea la o valoare mai mică, $\pi - d\pi$, carbonatul se discompune dînd neconținut CO_2 , pînă ce tot carbonatul dispare; invers, dacă cu pompa căutăm să ținem presiunea la $\pi + d\pi$, se va combina neconținut CO_2 cu CaO dînd CO_3Ca pînă cînd tot CaO va fi transformat în carbonat. În echilibru deci, raportul dintre cantitatea de carbonat și cea de oxid de calciu nu are nici o influență asupra tensiunii de disociare.

În dezvoltările ce le-am dat la echilibrele în fază gazoasă omogenă, ori lichidă omogenă, fiecare corp lua parte potrivit cu masa lui; se vede că, la echilibrele eterogene, masa corpului solid nu joacă același rol; influența ei este reprezentată de o constantă.

Teoria disocierii CO_3Ca este ușoară; o reducem la cazul gazurilor. Carbonatul trimite, la o temperatură dată, prin sublimare, un număr de molecule în faza de gaz; concentrarea acestor molecule poate să fie foarte mică. Ca la orice fel de sublimare, la o temperatură dată vom avea o concentrare anumită c_1 a moleculelor de CO_3Ca sublimat și deci o presiune determinată a lor, în stare de saturație. Moleculele de CaCO_3 sublimat se disociază, dînd echilibrul



Dar și corpului solid CaO îi corespunde o tensiune de sublimare determinată; concentrarea moleculelor de CaO sublimat în număr foarte mic este c_{CaO} ; avem, aplicînd legea maselor,

$$\frac{c_{\text{CO}_2} c_{\text{CaO}}}{c_1} = K_1$$

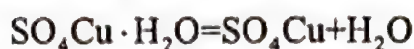
Dar concentrațiile c_{CaO} și c_1 sînt niște constante, la temperatură dată. Rămîne

$$c_{\text{CO}_2} = \text{constant} = K \pi$$

ceea ce este legea fenomenului.

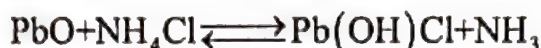
2. Legea de mai sus se regăsește în cazul disocierii sărurilor cu apă de cristalizare, cari se disociază dînd vapori de apă. Studiul acestor fenomene fu urmărit de Mitscherlich, Debray, G. Wiedemann, Pareau și Müller-Erzbach.

La o temperatură dată, tensiunea de disociare este constantă și crește cu temperatura. Uneori disocierea se face gradat; așa la sulfatul de cupru,

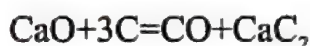


3. Isambert, Horstmann și Biltz au studiat disocierea la combinațiile clorurilor metalice cu amoniacul.

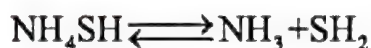
4. Isambert a studiat apoi



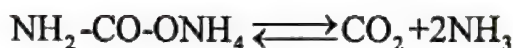
iar Rothmund, cazul



Apoi Isambert



și Horstmann



5. Deville studiază cazul



Cum am văzut, teoria tuturor acestor cazuri se poate dezvolta, admițând o sublimare a corpurilor solide și o disociere a gazurilor rezultate. În acest caz, corpurile solide intervin în legea maselor, la o temperatură dată, cu o concentrare constantă, corespunzătoare concentrării vaporilor lor saturați. La exemplele precedente trebuie adăugat încă:

6. Soluțiile saturate de gaze în lichide. Am văzut în ce condiții este valabilă legea lui Henry.

7. Împărțirea unui gaz între o fază gazoasă și un solid. Cazul acesta îl vom cerceta mai târziu.

8. Două faze lichide. Acest caz, prezentînd interes din mai multe puncte de vedere, va fi tratat mai în detaliu, în liniile cari urmează imediat.

Solubilitatea lichidelor

Unele lichide se amestecă în orice proporție, cum e cazul la $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ și apă. Alte dăți, ele prezintă solubilități restrînse. Așa e cazul apei și al eterului, cari scuturate se separă în două pături: una este soluție de apă saturată cu eter, alta soluție de eter saturată cu apă; cele două pături formează două faze. Dacă considerăm una din aceste faze, constatăm că ambele lichide trimet molecule către spațiul ocupat de vapori. Fiecăruia din lichide îi corespunde o tensiune parțială de vapori: fiindcă fiecare fază este în echilibru cu faza de vapori, se

vede că pentru echilibrul celor două faze lichide putem stabili caracteristica următoare: tensiunea parțială de vapori a uneia din componente păstrează aceeași valoare pentru fiecare din fazele în echilibru. Așa dacă considerăm eterul în cele două faze, el are tensiunea parțială de vapori π atât deasupra soluției saturate de apă în eter, cât și deasupra soluției de apă saturată cu eter, când între aceste două soluții s'a stabilit starea de echilibru.

Numeroși experimentatori s'au ocupat cu studiul solubilităților restrânse ale lichidelor, așa avem Alexejew, Rothmund etc. Noi vom da aici principalele rezultate¹. Putem stabili echilibrul fazelor la diferite temperaturi. Concentrările ambelor faze variază cu temperatura. Reprezentarea grafică conduce la alăturatele tipuri de curbe, găsite experimental. Pe linia orizontală notăm temperaturele, iar ca ordonate luăm concentrările uneia din componente în ambele faze. Una din curbe fu obținută de Rothmund și se raportează la sistemul CS_2 cu alcool metilic (fig. 35). Axa ordonatelor dă concentrarea în procente CS_2 . Punctul A arată că soluția de alcool metilic saturată la 25° cu CS_2 are circa 47% CS_2 ; punctul B arată că tot la 25° pătura de CS_2 saturată cu alcool metilic și în echilibru cu cea dintâi are circa 98% CS_2 și numai 2% alcool metilic.

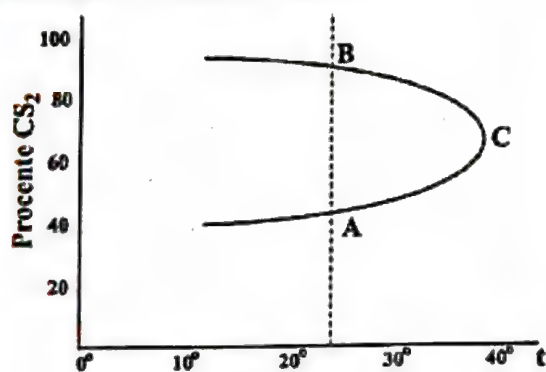


Fig. 35

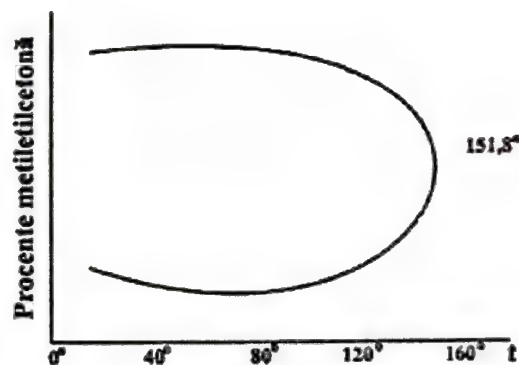


Fig. 36

La punctul C, cele două lichide se amestecă în orice proporție; temperatura corespunzătoare punctului C este temperatura critică de dizolvire. La sistemul (CS_2 , CH_3OH), această temperatură este $40,5^\circ$ Celsius.

O curbă asemănătoare se întâlnește la fenol și apă cu temperatura critică $68,4$. La metiletilcetonă cu apă se întâlnește curba alăturată cu temperatura critică $151,8$ (fig. 36).

¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 566 (1921); Findlay, *Phasenlehre*, pag. 61-63.

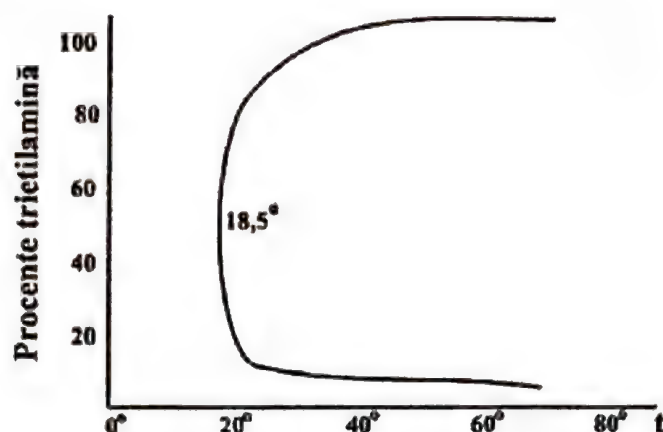


Fig. 37

Pentru trietilamină și apă, curba este cea din fig. 37 cu temperatura critică 18,5. În acest din urmă caz, solubilitatea trietilaminei în apă scade când temperatura crește.

Curbele de mai sus amintesc pe acea de la regula liniei drepte mijlocii a lui Caillietet și Mathias¹.

Împărțirea unei substanțe între două lichide

Dacă se scutură iod cu CS_2 , în apă, se constată că iodul se împarte între cele două lichide. Între concentrarea iodului în CS_2 și cea în apă, avem un raport constant, egal cu 410 la 15°. Acest raport constant se numește coeficient de împărțire. Legea aceasta fu stabilită în urma experiențelor lui Berthelot și Jungfleisch². Nernst a accentuat mai târziu analogia dintre această lege și cea a lui Henry, relativă la solubilitatea gazurilor în lichide; în acest din urmă caz, avem o împărțire a gazului între faza de gaz și cea lichidă. După cum legea lui Henry este valabilă numai când gazul conservă aceeași mărime moleculară în soluție ca și în stare de gaz, tot așa o substanță se împarte cu un coeficient constant între două lichide, numai când păstrează în ambele lichide aceeași mărime moleculară.

Așa e cazul la acidul succinic, când se împarte între apă și eter. Din contra, în cazul acidului benzoic (între apă și benzol) nu mai avem raport constant. Acest acid are în benzol moleculele în cea mai mare parte dublate.

¹ Teoria cinetică, pag. 184, fig 51.

² Annales de Chimie et de Physique (4), 26, pag. 396 (1872).

Tot așa la acid acetic între apă și benzol. În aceste cazuri, legea de împărțire se deduce ușor; admitem că în una din faze moleculele sînt, în cea mai mare parte, duble; între aceste molecule și cele simple, avem echilibrul chimic



Atunci legea maselor dă

$$c_A^2 = Kc_{A_2} = KC$$

Dar între concentrarea c în faza a doua, unde moleculele sînt simple (apă) și $c_A = C$ există raport constant,

$$c_A = K_1 c$$

Atunci

$$K_1^2 c^2 = KC$$

sau

$$\frac{c}{\sqrt{C}} = \text{constant}$$

Aceste prevederi se văd realizate în tabloul următor; acidul benzoic este împărțit între apă (concentrația c) și benzol (concentrația C). Concentrările sînt date în gr. la 10 cmc. de dizolvant.

c	C	$\frac{c}{C}$	$\frac{c}{\sqrt{C}}$
0,0150	0,241	0,062	0,0305
0,0195	0,412	0,048	0,0304
0,0289	0,979	0,030	0,0293

În soluții foarte diluate, moleculele duble se disfac în molecule simple și atunci revine legea

$$\frac{c}{C} = \text{constant}$$

Scoborîrea solubilității unui lichid, prin dizolvirea unei substanțe în acest lichid

Luăm cazul echilibrului eter + apă; eterul are o tensiune de vapori p , solubilitatea eterului în apă este L ; dizolvim în eter o substanță insolubilă în

apă. Soluția de eter are acum tensiunea de vapori p' ; solubilitatea eterului în apă este L' . Aplicând legea lui Henry avem

$$\frac{p}{p'} = \frac{L}{L'}$$

de unde

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

adică scoborîrea relativă a solubilității este dată de raportul n/N , ca în cazul legii Raoult-Van't Hoff. Formula de mai sus ar putea servi pentru determinarea pondului molecular al substanței dizolvite în eter. Metoda a fost imaginată de Nernst. Un aparat simplu imaginat de Tolloczko servește la cetirea cantităților de eter care se dizolvă în apă¹. În loc de sistemul eter+apă, s'ar putea lua acid valerianic+apă; solubilitatea acidului valerianic se urmărește titrimetric. Din cauza mirosului greu al acestui acid, se caută alte substanțe. Küster ia fenol și o soluție saturată de NaCl în apă. Solubilitatea fenolului e aflată titrimetric. Metoda se poate întrebuința numai pentru soluții diluate. Teoria arată influențele ce ar putea face ca în unele cazuri metoda să nu fie aplicată.

În exemplul de mai sus, am dizolvit de fapt corpul străin nu în eter curat, ci în eter saturat cu apă. Notăm cu p tensiunea de vapori a eterului și cu π a apei în acest amestec. Dizolvind n mol. gr. de corp străin la N de eter și n' de apă, obținem o soluție în care tensiunea de vapori a eterului este p' și a apei π' . Presiunea osmotică P a corpului dizolvit este independentă de dizolvant și deci și acum e ca în stare de gaz. Cu un piston semipermeabil, pe care îl împingem în soluție, separăm volumul dV de dizolvant, executînd lucrarea mecanică

$$-PdV$$

În volumul dV , avem a mol. gr. de eter și b de apă. Distilarea izotermă și reversibilă a acestor cantități readuce corpurile la loc în soluție. Pentru ciclul închis de transformări izoterme și reversibile avem, aplicînd legea a II-a,

$$-PdV + aRT \log \frac{p}{p'} + bRT \log \frac{\pi}{\pi'} = 0 \quad (1)$$

¹ Zeitschrift für Physikalische Chemie 20, 389 (1896).

Dar

$$PV = nRT$$

În volumul V avem pe lângă n mol. gr. de corp dizolvit, încă N mol. gr. eter și n' de apă. Atunci

$$a = \frac{N}{V} dV, \quad b = \frac{n'}{V} dV$$

și relația (1) dă

$$n \frac{RT}{V} dV = \frac{N}{V} RT \log \frac{p}{p'} dV + \frac{n'}{V} RT \log \frac{\pi}{\pi'} dV \quad (2)$$

de unde avem formula lui Nernst

$$\frac{N}{n} \log \frac{p}{p'} + \frac{n'}{n} \log \frac{\pi}{\pi'} = 1 \quad (3)$$

Numai când $\pi = \pi'$, când corpul dizolvit nu influențează tensiunea parțială de vapori a componentei a II-a, a dizolvantului (apa), relația (3) se reduce la

$$\log \frac{p}{p'} = \frac{n}{N}$$

și s'ar putea aplica formula lui Nernst

$$\frac{L - L'}{L'} = \frac{p - p'}{p'} = \frac{n}{N}$$

pentru determinarea pondurilor moleculare din scoborîrea relativă a solubilității. Foarte de multe ori nu-i acesta cazul și de aceea metoda nu se poate aplica totdeauna. Roloff a arătat că dizolvind KCl în amestec de apă cu acid acetic, tensiunea parțială de vapori a acidului acetic este ridicată. În cazul sistemului acetat de izoamil cu acid acetic, dizolvirea de acetat de etil sau eter scoboară tensiunea de vapori a acidului acetic, pe când adăugarea de C_6H_6 , tolueen, dibrommetan 1,2 sau cloroform ridică tensiunea de vapori a acidului acetic. Am arătat așa că fenomenul observat întâi de Roloff, care a întrebuițat un electrolit (KCl), este mai general și se constată și la neelectrolite¹.

¹ P. Bogdan, Annales Scientifiques de l'Université de Jassy, Tom II, pag. 301

Fenomenul e în strînsă legătură cu chestiunea aplicării legii lui Dalton la substanțele aflate în soluție¹.

Sîntem conduși astfel la cercetarea tensiunilor parțiale ale corpurilor în amestecuri de lichide. Deoarece, cum vom vedea, chestiunea prezintă un deosebit interes practic, vom insista ceva asupra ei.

Tensiunea de vaporii a amestecurilor de lichide

Considerăm numai cazul a două corpuri A și B cari formează o soluție. Vaporii cari se găsesc în echilibru cu soluția aceasta pot să aibă compoziția următoare:

1. Vaporii numai de corp A, dacă B nu-i volatil, ori vaporii numai din B, dacă A nu-i volatil. Tensiunea de vaporii a corpului volatil trebuie să fie, în soluție, totdeauna mai mică decît a aceluiași corp curat, căci corpul dizolvat scoboară totdeauna tensiunea de vaporii a unui dizolvant. Dacă ambele corpuri A și B sînt volatile, atunci în vaporii avem molecule de-ale ambelor substanțe. Tensiunea parțială de vaporii a unui corp A în amestec este totdeauna mai mică decît a corpului A singur. Suma tensiunilor parțiale formează presiunea totală a amestecului.

Cînd corpurile A și B se amestecă în orice proporție, se pot face următoarele prevederi în ce privește tensiunea totală de vaporii a amestecului. Dacă la A adăugăm cantități mici de B, tensiunea de vaporii a lui A este coborîtă de la p la p' . Dar corpul B are și el o tensiune parțială de vaporii π , care atîrnă de solubilitatea vaporilor săi în A. În orice caz, dacă tensiunea π este mai mică decît $p - p'$, atunci amestecul va avea o tensiune de vaporii totală

$$p' + \pi < p$$

mai mică decît a corpului A singur. Dacă și adăogirea lui A la B scoboară tensiunea totală, vom avea curba I (fig. 38).

(1903); continuare și în 1904.

¹ R. Cernătescu, *Teză*, Annales Scientifiques de l'Université de Iassy X 259 (1920); Jones, Zeitschrift für Physikalische Chemie 13, 419 (1894).

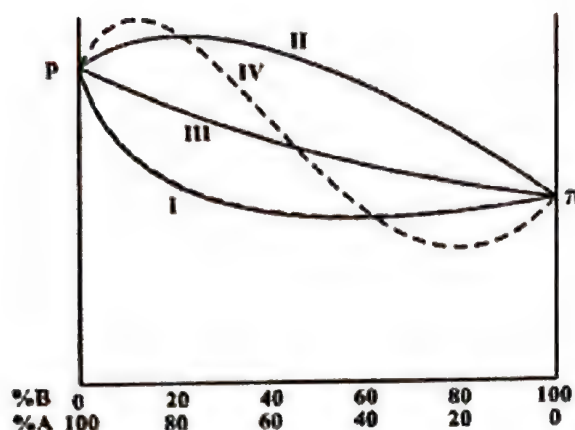


Fig. 38

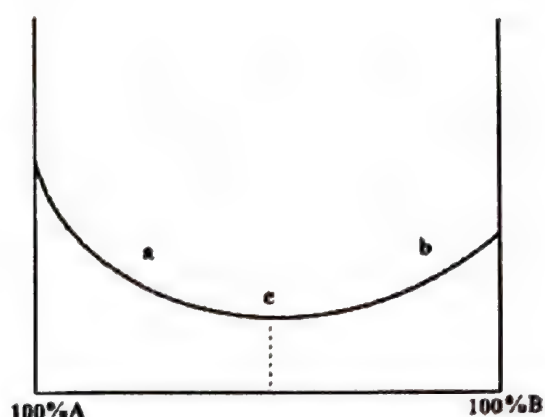


Fig. 39

Pe linia orizontală avem concentrațiile soluțiilor exprimate ori în %B, ori %A. Curba va trece printr'un minimum. Cazul acesta se prezintă când atât vaporii lui A sînt solubili în B, cît și ai lui B foarte solubili în A. Dacă vaporii lui B sînt greu solubili în A, vom putea avea

$$p' + \pi > p$$

și amestecul va avea o tensiune de vaporii totală mai mare decît a corpului A singur. Dacă și vaporii lui A sînt greu solubili în B, vom avea și aici creștere, așa că pentru variațiile continue ale concentrațiilor vom obține curba II a tensiunii de vaporii a amestecului. Ea prezintă un maximum. Cazul curbelor III și IV se înțelege ușor.

Konowalow a arătat că curba I se găsește realizată la sistemul acid formic + apă; curba II la apă + alcool propilic; curba III la apă și alcool etilic sau apă + alcool metilic. Curba IV nu se găsește pînă acum încă realizată¹.

Distilarea fracționată

În primul loc ni gîndim la o evaporare, pe care o conducem la temperatură constantă, prin rîdicarea unui piston într'un corp de pompă în care am pus soluția. Făcînd presiunea mai mică, se evaporază părțile mai volatile. Deoarece vaporii au altă compoziție decît lichidul, evaporarea părții mai volatile va schimba compoziția lichidului, în sensul că va rămîne un amestec lichid mai puțin volatil; în general putem spune că evaporarea

¹ În Nernst, pag. 117, e indicată și literatura.

izotermă se face așa că lichidul care rămîne are o tensiune de vapori mai mică.

În cazul curbei I se va realiza prin această evaporare lichidul ce corespunde la minimum de presiune. Dacă am plecat de la un amestec de concentrarea a , vaporii vor fi mai bogați din ce în ce în corp A, iar soluția se va concentra în corp B. Condensînd vaporii obținuți, vom avea un lichid mult mai bogat în A, decît cel de la care am plecat. Repetînd distilarea izotermă, reușim să separăm corpul A și va rămîne ca rămășiță lichidul de compoziție c . Invers, plecînd de la lichid de compoziție b , obținem lichid B și soluția c , ca rămășiță (fig. 39).

Pentru curba II din contra, prin distilarea izotermă obținem ca rămășițe lichide, unul din componentele A ori B, iar din vaporii formați amestecul lichid de tensiune maximă.

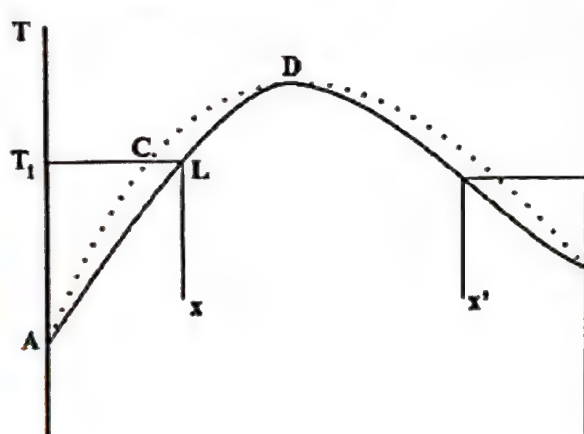


Fig. 40

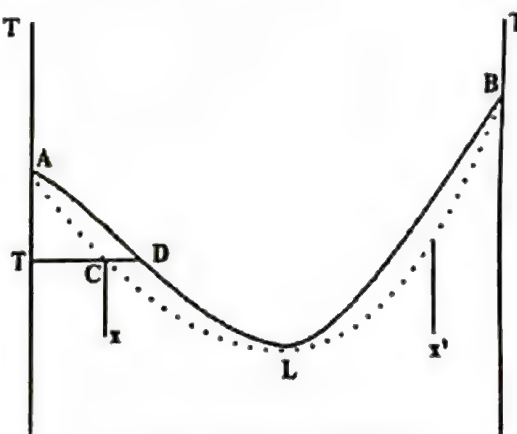


Fig. 41

În cazul curbei III, lichidul cu tensiune de vapori mică va alcătui rămășița lichidă, iar în vapori va trece cel mai volatil. Separările acestea ar reclama timp lung. În practică se operează altfel. Ferbăm lichidele sub o presiune constantă p , cum este cea atmosferică. Putem schimba acum reprezentarea grafică. Ca să realizăm tensiunea totală de vapori constantă p , plecînd de la diferite amestecuri lichide, va trebui să schimbăm temperatura. Vom avea așa, în echilibru, la diferite temperaturi, o fază de vapori și alta lichidă; în fiecare avem atît corpul A, cît și B. Pentru a fixa ideile, vom lua cazul curbei I; adăogirea unei cantități mici de B scoboară tensiunea totală; va trebui să încălzim lichidul pentru a avea valoarea presiunii p , sub care ferb atît A, cît și B.

Vom reprezenta grafic atît concentrările fazei lichide (linia plină), cît și

acelea ale vaporilor (linia punctată) (fig. 40). Pentru temperatura de fierbere a lui A singur, avem punctul A; pentru B punctul B. La o soluție diluată de B în A avem o temperatură de fierbere T_1 ; compoziția lichidului e dată de punctul L, iar a vaporilor de punctul C, căci solubilitatea vaporilor lui B în A e foarte mare și avem în stare de vapori foarte puțin corp B. Curbele lichidului și vaporilor sînt tangente în D, care corespunde punctului minim din curba I. Dacă, din contra, vaporii lui B sînt foarte puțin solubili în A, îi vom întîlni în cantitate relativ mai mare în vaporii amestecului. Curbele vor avea poziția din fig. 41. La un T dat, mergînd pe o linie orizontală, vom întîlni întîi curba lichidului în C apoi a vaporilor în D.

Să plecăm de la un lichid de compoziția și temperatura arătate prin punctul x în fig. 40. Să-l încălzim, urmînd linia xL ; la temperatura arătată prin L, lichidul va intra în fierbere; va trece în vapori mai mult A și punctul L se va mișca spre D. Condensînd vaporii rezultați, vom obține un lichid mai bogat în A. În același timp, pentru a menține fierberea, va trebui să ridicăm temperatura. Lichidul trimetînd corp A mai mult, ajunge să aibă compoziția corespunzătoare lui D, cînd ferbe la temperatură constantă și dă vapori de compoziție constantă D, ca și un corp unitar. Dacă am fi plecat de la x' , vaporii și deci distilatul ar fi mai bogat în B; lichidul care rămîne este totdeauna de compoziția D.

Pentru cazul fig. 41, corespunzătoare curbei II, plecînd de la o soluție de compoziție x , trec în vapori atît A cît și B, dar mai mult din B, care este puțin solubil în A; cu modul acesta, ridicînd temperatura lichidul devine din ce în ce mai sărac în B și mai bogat în A și punctul C se mișcă pe linia CA. Acum distilatul este amestec de A și B, iar rămășița lichidă conduce, după repetate operații, la corpul A curat. Același lucru dacă am fi plecat din x' ; distilatul este amestec de A și B, iar lichidul dă în cele din urmă B curat. Supunînd și în acest caz distilatul la ferberi și condensări repetate, vom obține în cele din urmă un amestec de A și B de compoziție L, ferbînd la o temperatură determinată. Se vede că se pot face amestecuri de punct de fierbere constant. La început, s'a crezut că asemenea amestecuri ar fi adevărate combinații (de exemplu apă + HCl). S'a văzut îndată că părerea era greșită, deoarece, imediat ce schimbăm presiunea de fierbere, se schimbă și compoziția lichidului rămășiță, care ferbe la temperatură constantă (Roscoe, Dittman). Pentru cazul curbei III, curba vaporilor la punctele de fierbere e cea alăturată (fig. 42).

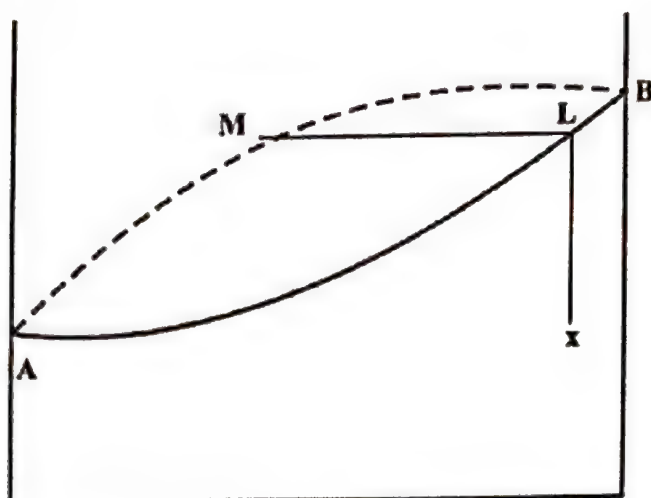


Fig. 42

Plecînd de la lichid x , fierberea dă vapori de compoziție M , mai bogați în A , pe cînd lichidul e mai bogat în B . Prin rîdicarea temperaturii și distilări repetate, reușim să separăm corpul A (în distilat) de B (rămas în corpul lichid)¹.

S'ar fi putut trata întîi cazul III: o substanță mai volatilă A adăogată la alta mai puțin volatilă B rîdică continuu volatilitatea amestecului, rîdicînd tensiunea de vapori de la valoarea π a lui B la p a lui A . Curbele I și II apar ca repetînd de două ori curba III; la maximum și minimum putem considera amestecul ca un corp variabil cu presiunea de fierbere.

B. Abateri de la legile soluțiilor

Ca și în cazul densităților de vapori, aceste abateri sînt de două feluri: uneori obținem ponduri moleculare mai mici decît cele așteptate, alteori mai mari. Ni vom ocupa pe rînd cu dînsese.

Cînd determinăm pondul molecular al alcoolilor ori acizilor în benzol, prin metoda crioscopică, găsim valori mai mari. Ca și în cazul densităților de vapori, această anomalie se explică prin polimerizare. Combinațiile hidroxiolate au tendința de a se polimeriza în unii dizolvanți. În afară de acest caz, ni vom ocupa de soluțiile de coloide, la cari scoborîrile punctului de

¹ Pentru detalii vezi Nernst, pag. 117 (1921) și Duhem, *Thermodynamique et Chimie*, pag. 265 (1910).

congelare sînt foarte mici, indicînd un pond molecular foarte mare.

Pentru cazul pondurilor moleculare mici, explicarea dată la soluții a fost ca și cea de la gazuri, o disociare. Pentru soluții avem disociarea electrolitică. O serie de anomalii au găsit o explicare ingenioasă, prin faptul că Van't Hoff a extins teoria soluțiilor, imaginînd soluțiile solide. Ni vom ocupa deci pe rînd de teoria soluțiilor solide, de disociația electrolitică și de coloide.

VI

SOLUȚII SOLIDE

Denumirea aceasta se datorează lui Van't Hoff, care a căutat să cuprindă într-o teorie un număr de fapte izolate. Vom trece în revistă mai întâi aceste fapte de observație.

1. După van Bijlert, din soluțiile de tiofen în benzol, prin răcire, se separă la punctul de solidificare un amestec de tiofen și benzol. În chip normal, ar fi trebuit să se separe numai benzolul, cum se întâmplă la soluții. Scoborîrea punctului de solidificare e în acest caz mică și conduce la valori normale pentru pondul molecular al tiofenului. Tot așa, Beckmann a constatat foarte mici scoborîri ale punctului de congelare la soluții de iod în benzol. Și aici se separă un amestec de iod și benzen.

2. Beckmann, studiind cantitățile de tiofen și iod în fazele solidă și lichidă, în echilibru, găsește că cele două substanțe se împart între cele două faze după coeficienții de împărțire constanți.

Asemenea observații au mai fost făcute de italienii Ferratini, Garelli și Bruni. Împărțirea aceasta a substanței între faza lichidă și cea solidă, după legea unui coeficient de împărțire constant, arată că faza solidă ar putea fi considerată ca o soluție de tiofen ori iod în benzen solid. Fiindcă echilibrul se stabilește răpede, ca la lichide, faptul acesta dovedește că moleculele dizolvite se pot mișca oarecum ușor în interiorul dizolvantului solid. De fapt, asemenea mișcări au mai fost observate. Așa în amestecurile izomorfe substanțele solide se pătrund și se pot amesteca în orice proporții, întocmai ca două lichide, apă și alcool. Analogia poate fi împinsă și mai departe, deoarece se găsesc substanțe ca sulfatul și seleniatul de beriliu, cari se amestecă numai restrîns, ca apa și eterul. Nernst¹ împinge analogia și mai departe, punînd în paralel formarea sărurilor duble cu fenomenul observat la unile lichide, cari, ca amilenul și apa, nu se dizolvă deloc unul în altul, dar totuși pot da naștere unui

¹ *Theoretische Chemie*, pag. 124.

compus, alcoolul amilic, cînd se combină în proporții moleculare. În aceeași categorie pune trecerea apei și a altor lichide - alcool, benzol, în cristali (apă, alcool, benzol de cristalizare).

Mișcări de molecule prin corpuri solide se cunosc de mult. Hidrogenul dizolvit în Pt ori Pd se împrăștie treptat prin întregul metal. Bellati și Lussana au dovedit experimental trecerea H în stare născîndă printr-o placă de fer, pusă deasupra unui tub barometric. Placa închide tubul la partea superioară. De placă e lipit un vas, în care se pune apă acidulată. Introducînd în lichid o anodă și utilizînd placa de Fe drept catodă, ei observă că Hg din tubul barometric se lasă în jos, în urma trecerii H prin placă. În procedeul de fabricare a oțălului prin cementare, carbonul străbate în fier.

Carbonul străbate prin creuzete de porțelan. Se cunosc cazuri de electroliză a corpurilor solide¹. Roberts Austen a observat că Au la 251° trece printr-o lamă de Pb. Se cunosc și cazuri cînd nu există nici un sămn de difuziune. Așa în petrografie se observă părți cu margini bine definite avînd altă culoare decît restul cristalului, fără să fi avut loc procese de difuziune, deși vîrsta unor asemenea cristale se cifrează la milioane de ani.

Dar dacă în corpuri solide au loc procese de difuziune, ar trebui să existe o presiune osmotică și o scoborîre a tensiunii de vapori a corpului solid. Van't Hoff admite că sisteme ca acele descrise mai sus constituie soluții solide și că, prin adăogarea unei substanțe străine, tensiunea de vapori a solidului ar fi scoborîtă. Să urmărim consecințele ce se pot scoate dintr'o asemenea ipoteză.

Avem un corp curat. La temperatura de topire T a lui, tensiunea de vapori a lichidului este egală cu cea a solidului și valoarea comună este p . Să admitem că o substanță străină se împarte la temperatura T , între lichid și solid. Tensiunile de vapori iau acum valorile p' pentru lichid și p_1 pentru solid. Fenomenele cari vor avea loc vor atîrna acum de valorile acestea ale lui p' și p_1 .

1. Dacă $p' > p_1$, va distila izoterm lichidul în solid, căci dispare faza cu tensiune de vapori mai mare. Ca să rămîină în echilibru lichidul cu solidul,

¹ Warburg execută electroliza prin stecă. Într-o eprubetă pune mercur; așează eprubeta aceasta în alta, iar în spațiul dintre dînsese pune amalgamă de sodiu. Cu două fire, trece curentul electric, utilizînd amalgamul ca anodă, iar mercurul din eprubeta din interior făcîndu-l catodă. După cîtva timp, constată că mercurul interior s'a transformat în amalgamă; constată acest lucru cu apă și fenolftaleină.

trebuie să ridicăm acum temperatura. Cazului $p' > p_1$ îi corespunde deci o ridicare a punctului de solidificare a dizolvantului.

2. Dacă $p' = p_1$, solidul și lichidul ar putea rămâne în echilibru la T ; adăugarea substanței străine nu modifică temperatura de solidificare.

3. Dacă $p' < p_1$, solidul și lichidul nu pot rămâne în echilibru la T ; la această temperatură se va topi solidul și va trebui să scoborîm temperatura la $T_1 < T$, pentru a avea din nou egalitate între tensiunile de vaporii ale lichidului și solidului. Adăugarea substanței străine scoboară acum punctul de congelare, dar valorile ce le-am obține pentru pondul molecular al substanței dizolvite n'ar fi exacte. Experiența confirmă aceste prevederi.

Dizolvind β -naftol în naftalină, avem o ridicare a punctului de solidificare. Tot așa la soluții de Sb în Sn. Analiza a arătat că în aceste cazuri substanța dizolvită se găsește în cantitate mai mare în faza solidă, decît în cea lichidă. Asupra acestei chestiuni vom mai reveni. Atunci vom căuta să răspundem și la întrebarea: presiunea osmotică a soluțiilor solide diluate se poate calcula după legile gazurilor ?

În considerațiile de mai sus, am avut în vedere numai tensiunea de vaporii a lichidului și solidului. De fapt și substanța dizolvită prezintă tensiuni de vaporii parțiale în cele două medii; o cercetare completă a fenomenului, din punct de vedere teoretic, cere însă și considerarea lor.

VII

DISOCIAȚIA ELECTROLITICĂ

În urma a numeroase cercetări experimentale s'a constatat:

1. Că soluțiile de acizi, baze și săruri minerale în apă prezintă scoborîri anormale ale punctului de congelare al apei¹. Abaterile acestea dau o presiune osmotică prea mare și un pond molecular prea mic pentru substanțele dizolvite. Soluțiile acestea conduc curentul electric. Substanțele neelectrolite dau ponduri moleculare normale.
2. Ostwald a studiat solubilitatea oxalatului de calciu și a sulfurei de zinc în diferiți acizi și a constatat că ordinea de dizolvire a acizilor pentru aceste corpuri este aproximativ aceeași.
3. Hidroliza esterului și invertirea zahărului se fac cu reperiuni cari atîrnă de acizii adăugați. Așezînd acizii în ordinea în care ei influențază reperiunea de reacție, se obțin tablouri, cari concordă cu cele obținute la dizolvirea oxalatului de Ca și a SZn.

Aceste constatări rămîneau fără explicare și Ostwald se întreabă cînd va veni noul Dalton care să dea explicațiile teoretice mulțămitoare. În special a atras atenția faptul că soluțiile de acizi, baze, săruri conduc curentul electric; acizii, bazele, sărurile se numesc electrolite. În 1857, Clausius exprimă convingerea că în electrolite trebuie să avem măcar urme de molecule disociate în ioni și acești ioni servesc la transportul electricității și se separă la electrozi. Numirea de ioni o datorăm lui Faraday. Într'o soluție de ClK, de exemplu, în apă, reperiunile moleculelor de KCl se găsesc distribuite după legea lui Maxwell și deci unele din molecule, în număr mic, trebuind să aibă o reperiune enorm de mare, se pot disocia.

După Nernst, tot în acest sens trebuiesc luate și ideile exprimate de Helmholtz în 1880². Planck în 1887 dezvoltă idei analoge. Acel care, fără

¹ Raoult, *Comptes Rendus* din august 1884.

² Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 445 (1921), se găsește un citat din

îndoială, rezolvă complet chestiunea e Svante Arrhenius¹ (1887). Noi vom prezenta acum chestiunea numai din punct de vedere al abaterilor de la legile soluțiilor, rămânând să revenim în *Electrochimie* asupra ei. O contribuție interesantă o datorăm fără îndoială și lui Raoult, care în lucrarea citată (1884) arată că scoborârile punctelor de congelare atîrnă de numărul ionilor din moleculă și de valența lor și că s'ar putea calcula depresiunile punctelor de congelare. Așa o moleculă-gr. de neelectrolit scoboară punctul de înghețare al apei cu 1,85°. La ClK, în soluții diluate, depresiunea pentru o moleculă-gr. este dublă 3,7° = 2 · 1,85; la BaCl₂ e triplă 3 · 1,85 etc.

Arrhenius admite că electrolitele în soluție își au unele molecule desfăcute în ioni: anioni (încărcați negativ) și cationi (încărcați pozitiv). Curentul electric găsește aceste molecule gata desfăcute; nu curentul le disface; curentul electric se folosește numai de dînsele. De aceea teoria lui Arrhenius se numește a disociației electrolitice. Astăzi, cînd în urma lucrărilor fizicienilor Bragg, Debye și Scherrer s'a putut stabili că avem asemenea ioni gata formați în cristali, ideea ne apare ca evidentă.

Fiecare ion din soluție joacă rol de moleculă. Deoarece prin disociare electrolitică apar mai multe molecule, presiunea osmotică e mai mare și scoborârile punctelor de congelare sînt iarăși mai mari decît la soluțiile de neelectrolite, în cari avem același număr de mol. gr. Frația de electrolit disociată se numește grad de disociare; o vom nota ca de obicei cu α . Meritul lui Arrhenius este, între altele, că a arătat metodele pentru determinarea lui α . Avem la îndemînă două metode.

Metoda I. Să determinăm scoborîrea punctului de congelare ΔT la o soluție; calculăm concentrările în mol. gr. η de corp dizolvit la 1000 gr. de dizolvant; formula

$$\frac{\Delta T}{E} = \frac{a}{M} = \eta$$

arată că acest număr η de molecule gr. se obține din cîtul $\Delta T/E$ și așa se și poate calcula η la o soluție de neelectrolit. Considerăm acum o soluție de

Helmholtz.

¹ Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 1 (1887).

electrolit în apă; $E = 1,85$; citul $\Delta T/1,85$ măsoară și acum numărul real de mol. gr. de corp dizolvit la 1000 gr. de dizolvant. Dar dacă notăm cu α gradul de disociare al unei substanțe, care dă doi ioni, atunci numărul de mol. gr. la electrolit se calculează ușor ținând samă că

$(1 - \alpha)\eta$ reprezintă mol. gr. de corp nedisociat

$\alpha\eta$ reprezintă mol. gr. de anion

$\alpha\eta$ reprezintă mol. gr. de cation

Numărul total de molecule este deci

$$(1 - \alpha)\eta + 2\alpha\eta = (1 + \alpha)\eta = \frac{\Delta T}{1,85}$$

Experimental se determină ΔT și η . Avem atunci posibilitatea de a avea $\alpha =$ gradul de disociare din

$$\alpha = \frac{\Delta T}{1,85\eta} - 1$$

Metoda a II-a. Se bazează pe relațiunile stabilite de Arrhenius între gradul de disociare și conductibilitatea echivalentă a soluției. Aceste relațiuni le vom stabili în *Electrochimie*. Când sarea e total disociată, $\alpha = 1$ și conductibilitatea limită λ_{∞} este, după o lege a lui Kohlrausch, suma mobilităților A și K ale anioniului și cationului

$$\lambda_{\infty} = A + K$$

Într-o soluție mai concentrată, cu gradul de disociare α , numai fracția disociată conduce, după Arrhenius, curentul electric și avem

$$\lambda = \alpha(A + K)$$

ceea ce dă

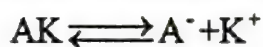
$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

Un electrolit este binar când dă naștere la doi ioni; de exemplu, KCl , $NaCl$, HCl , KOH etc; din contra, $BaCl_2$ este electrolit ternar etc. În tabloul următor, dăm câteva date numerice ale valorilor lui α calculate după ambele metode, pentru concentrări de 1%.

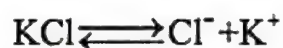
	Metoda $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$	Metoda punctului de congelare		Metoda $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$	Metoda punctului de congelare
Ba(OH) ₂	0,84	0,85	HCl	0,92	0,94
Ca(OH) ₂	0,80	0,80	HNO ₃	0,92	0,94
LiOH	0,83	1,02	B(OH) ₃	0,00	0,11
NaOH	0,88	0,96	H ₂ S	0,00	0,04
KOH	0,93	0,91	KCl	0,86	0,82
NH ₄ OH	0,01	0,03	KNO ₃	0,81	0,67
			NaNO ₃	0,83	0,86

Disociația electrolitică și izoterma de reacțiune. Legea lui Ostwald

După Ostwald, într'un electrolit binar am avea un echilibru chimic între moleculele nedisociate, anioni și kationi, de forma



De exemplu, la KCl avem



Se obișnuiește a se arăta anionul cu un semn minus pus sus, iar kationul cu un plus. Dacă α e gradul de disociație și η concentrarea la litru, în 60 echivalente gr. avem, aplicînd legea maselor

$$\frac{\alpha\eta \cdot \alpha\eta}{(1-\alpha)\eta} = C \quad (\text{constantă})$$

Sau

$$\frac{\alpha^2\eta}{1-\alpha} = C$$

Ostwald a arătat că soluțiile de acid acetic se supun acestei legi; el determină

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}. \text{ Pentru acidul acetic avem}$$

$$C = 0,0000178$$

și

$$\log_{10} C = -5,25$$

Tabloul următor arată valorile lui α calculate, cu ajutorul formulei

$$\frac{\alpha^2 \eta}{1 - \alpha} = 0,0000178$$

Pentru comparare dăm și valorile $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha$ observate. Pentru a evita fracții

zecimale lungi, tabloul dă aceste valori înmulțite cu 100; coloana I dă $V =$ volumul în care se găsește un echivalent gr. de acid acetic. Temperatura este $t = 14,1^{\circ}$.

V	λ	100α obs.	100α calc.
0,994	1,27	0,402	0,42
2,02	1,94	0,614	0,60
15,09	5,26	1,66	1,67
18,1	5,63	1,78	1,78
1000	46,6	14,7	15
3010	64,8	20,5	20,2
7480	95,1	30,1	30,5
15000	129	40,8	40,1
∞	346	100	100

Se vede din tablou că gradul de disociere crește cu diluarea, ceea ce este în acord cu cerința principiului lui Le Chatelier-Braun. Într-adevăr, diluând o soluție a unui electrolit, trebuie de la sine să aibă loc acea schimbare care se opune diluării, adică creșterea lui α . Rezultatele la cari s'a ajuns prin aplicarea acestei teorii au fost neașteptate. S'ar putea spune că au fost radical schimbate aspectele a numeroase probleme de chimie, biologie etc. În cele ce urmează le vom trece pe scurt în revistă. Legăturile dintre disocierea electrolitică și

conductibilități le vom arăta în *Electrochimie*.

Echilibre în soluții de electrolite. Rezultate (după Nernst)

1. Unele electrolite sînt slab disociate (H_2S , $\text{B}(\text{OH})_3$ etc. din tabloul dat mai înainte), altele puternic disociate (KCl , HCl etc.).
2. Acizii slab disociați sînt și slabi din punct de vedere al reacțiunilor chimice; acizii tare disociați sînt acizi puternici.
3. Sărurile tuturor acizilor, fie slabi fie tari, sînt puternic disociate. Sulfatii metalelor bivalente sînt mai puțin disociați; în concentrare 0,5 N, disociarea abea atinge 25% la CuSO_4 , ZnSO_4 .
4. Legea lui Ostwald se aplică numai la electrolitele slab disociate. Electrolitele puternic disociate nu i se supun. Pînă acum nu s'a putut explica acest fapt¹.
5. Gradul de disociare variază puțin cu temperatura.
6. Coloarea ionilor. Soluțiile cari au ionii de Cl , Br , I , NO_3 , SO_4 , K , Na , Ba , Ca , NH_4 ,... sînt incolore; ionii aceștia n'au culoare. Cromații în genere dau soluții galbene, sărurile de Cu soluții albastre. Cercetările lui Ostwald au arătat că diferiții permanganati (de Li , Cd , NH_4 , Zn , K , Ni , Mg , Cu , H , Al ,...) prezintă aceleași spectre de absorbție, datorite anionului acidului permanganic, MnO_4 . Coloarea se schimbă uneori cu valența, așa ionul de Cr trivalent e verde, cel bivalent violet, tot așa Fe^{II} și Fe^{III} au colori deosebite. Mai poate avea loc schimbare de culoare, cînd un ion colorat formează un nou ion cu alte corpuri; așa în soluțiile de Cl_2Mn , SO_4Mn etc. ionul Mn^{II} are altă culoare decît în MnO_4 . La soluții de CuCl_2 , variază culoarea și cu temperatura și cu diluarea. În acord cu teoria lui Werner, se admite că în soluții diluate se formează ionul $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ albastru, care se întîlnește și în SO_4Cu cristalizat și în soluțiile acestuia în apă. Acest ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$ se întîlnește deci în toate soluțiile albastre diluate ale sărurilor de cupru în apă. Odată cu concentrarea, la soluții de CuCl_2 se formează probabil radicalul CuCl_4 , care e verde. Se întîlnește și în clorura cuprică cristalizată, precum și la temperatură mai înaltă.

Ca și în celelalte cazuri de disociare, adăogarea unei substanțe cu un ion comun trebuie să dea îndărăt gradul de disociare. Vom vedea că această

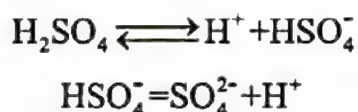
¹ Compară Nernst, pag. 581 și 613.

prevedere se realizează în cazul solubilității sărurilor. Vom utiliza-o apoi la teoria indicatorilor. Aici amintim că, dacă la soluții albastre de clorură cuprică (ionul $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$) adăogăm HCl , culoarea trece în verde (ionul CuCl_4).

7. Proprietățile comune tuturor acizilor în soluții se datoresc ionului de H , comun tuturor acizilor. Din contra, toate bazele au ionul de OH . În soluție de paranitrofenol, molecula nedisociată este incoloră; din contra, anionul este galbăn intens. Adăogînd la soluții de paranitrofenol un acid, ionul de H al acidului dă îndărăt disocierea paranitrofenolului, ale cărui molecule neutre întregi sînt incolore și soluția se decolorează.

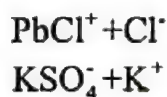
8. Ionii pot reacționa între dînșii sau cu alte substanțe. Aceste reacții se fac foarte de multe ori extrem de repede. Reacțiile tipice și caracteristice din chimia minerală se raportează la ioni. Așa toți ionii de Ag sînt precipitați de ionii de clor și invers. Cînd însă Cl îl avem în alt ion, ca în ClO_3 , CCl_3COO , PtCl_6 , ori Fe în $\text{Fe}(\text{CN})_6$, reactivii pentru Cl , ori pentru ionii de Fe^{II} și Fe^{III} nu mai dau reacțiile caracteristice.

9. Cînd un electrolit poate da mai mult decît doi ioni, disocierea se face treptat. Așa, avem



Clorurele de Ca , Sr , Ba , Mg și Cu sînt cam tot atît de tare disociate; din contra, clorura de Cd și cea de Hg mult mai puțin.

10. Sărurile formate din acizii monobazici cu alcalinele, NH_4 , Ag și taliul sînt, în soluții diluate, egal disociate, cînd considerăm concentrări echivalente; ele sînt deci tot atît de disociate ca și KCl . Regula e generală pentru disocierea în doi ioni și ea cuprinde și cazuri ca acestea



Mulți acizi polibazici se supun legii lui Ostwald pentru electrolitele binare pe o mare întindere a concentrărilor și nu disociază ionul al doilea ori al treilea decît în soluții foarte diluate.

Afinitatea acizilor organici. Influența substituenților

În urma lucrărilor foarte întinse și detaliate ale lui Ostwald și ale elevilor lui, s'a stabilit că constantele izotermei de disociare variază cu natura

radicalilor la compușii obținuți prin substituție de radicali. Radicalii C_6H_5 , OH, S, halogen, COOH și CN fac să crească caracterul negativ al unei substanțe, pe cînd CH_3 , adăugarea de H, NH_2 fac să crească caracterul pozitiv. În tabloul următor dăm cîteva acizi, împreună cu acizii derivați prin substituție, precum și valorile constantei înmulțite cu 100.

	100K
CH_3COOH	0,0018
$CH_2(OH)-COOH$	0,0152
CH_3COSH	0,0469
$CH_2ClCOOH$	0,155
Acid toluiilacetic	0,0556
CCl_3COOH	121
ac. malonic $CH_2(COOH)COOH$	0,158
$CH_2(CN)COOH$	0,370

În toate aceste cazuri, substituentul a făcut să crească valoarea lui K , deci și gradul de disociație α . Din contra, la

CH_3CH_2COOH	0,00134
$CH_2(NH_2)COOH$	foarte mic

Substituția a scăzut K și α . Dacă plecăm de la o bază, avem rezultatele următoare:

	100K
NH_4OH	0,0023
$NH_3(CH_3)OH$	0,05
Benzilamina $NH_3(CH_2C_6H_5)OH$	0,0024
Anilina $NH_3(C_6H_5)OH$	0,000000011

Se mai constată că influența substituentului este funcție și de depărtarea acestuia de locul unde se face disociația.

	100K
acid orto nitro benzoic	0,616
acid meta nitro benzoic	0,0345
Benzilamina $C_6H_5CH_2NH_3OH$	0,0024
Toluidina $CH_3C_6H_4NH_3OH$	Circa 10^{-12}
ac. oxalic $COOH-COOH$	10
ac. malonic $COOH-CH_2COOH$	0,158
ac. succinic $COOH-CH_2CH_2COOH$	0,00665
acid maleic	1,17
acid fumaric	0,093

Aceste fapte arată de cât folos pot să fie determinările valorilor lui K , pentru fixarea unor formule structurale și chiar pentru considerații stereochemice. Dăm după Nernst valorile lui K la câțiva acizi.

	100K
Acid malic	0,0395
ac. formic $HCOOH$	0,0214
ac. benzoic C_6H_5COOH	0,006
ac. butiric C_3H_7COOH	0,00149
ac. salicilic $C_6H_4(OH)COOH$	0,102
ac. cinamic $C_6H_5CH=CHCOOH$	0,00355
ac. acetic CH_3COOH	$10^{10}K=180000$
ac. carbonic HCO_3H	3040
Hidrogen sulfurat $HS-H$	570
ac. boric BO_3H_2H	17
ac. cianhidric $CN-H$	13
Fenol C_6H_5O-H	1,3

Soluții izohidrice

Am văzut că adăogînd la o soluție de electrolit o altă substanță, care prin disociere dă un ion comun cu cea dintîi, disociația dă îndărăt. Să luăm cazul soluțiilor a doi acizi, cari au comun ionul de H. La un volum de soluție a acidului întîi să adăugăm un volum egal de soluție a acidului al II-lea. Dacă în general cele două soluții au în volume egale concentrări deosebite de ion de H, adăogarea lor în volume egale va schimba concentrările ionilor de H, așa că conductibilitatea amestecului va fi diferită de media conductibilităților componentelor.

Dacă însă cei doi acizi au în volume egale aceleași concentrări ale ionilor de H, la amestec de volume egale acizii aceștia nu-și schimbă starea de disociere și conductibilitatea electrică a amestecului va fi egală cu media conductibilităților componentelor. Asemenea soluții se numesc izohidrice. Fenomenul e general. Dacă amestecăm două soluții de cloruri a două metale monovalente, cari au același K , ele vor avea aceeași concentrare a ionului comun numai cînd vor avea și soluțiile concentrări egale. Determinarea izohidriei cu ajutorul conductibilităților electrice alcătuește deci o metodă de determinare a concentrărilor ionilor la o substanță, cînd cunoaștem starea de disociere la o altă substanță cu ion comun.

Neutralizarea unui acid printr-o bază

Apa conduce foarte rău curentul electric. Conductibilitatea specifică a ei este foarte mică. Asta însemnă că disocierea apei în ioni OH^- și H^+ este foarte slabă. Dacă la o soluție de acid (cu mulți ioni de H^+) adăogăm o soluție a unei baze (mulți ioni de OH^-), cei doi ioni de H^+ și OH^- sînt în cantitate cu mult mai mare decît sînt în genere ioni aceștia la apă. Atunci o parte din ioni de H^+ se unesc cu cei OH^- pentru a da molecule de apă nedisociate.

În neutralizarea unui acid cu o bază, avem deci în definitiv același fenomen chimic, combinarea ionului de H cu cel de OH. Cînd acidul și baza sînt total disociate, această neutralizare va fi însoțită de același fenomen termic: căldura de neutralizare va fi aceeași, independentă de anion ori cation,

lucru ce l-am constatat în *Termochimie*¹. Dacă însă acidul ori baza nu sînt complet disociate, prin creșterea volumului în urma neutralizării au loc variații ale gradului de disociere, însoțite și ele de fenomene termice, cari se adaogă la fenomenul principal (cazul neutralizării acidului sulfuric ori carbonic).

Împărțirea unei baze între doi acizi

Problema aceasta s'a pus încă din veacul al 18-lea. Ni închipuim într'un volum V cîte un echivalent de acid SH și S'H; adăogăm un echivalent al unei baze, de exemplu, NaOH. S'a pus întrebarea: cu care din cei doi acizi se combină baza, sau dacă se împarte între amîndoi. După Bergmann, problema se rezolvă în chipul următor: dacă acidul SH este mai tare decît S'H, baza se va combina exclusiv cu SH, în genere cu acel care are afinitate mai mare. După Berthollet, baza se împarte între cei doi acizi, dînd loc unui echilibru chimic. Dacă la echilibru adăogăm acid SH, baza se va combina din ce în ce mai mult cu acest acid, dînd sarea SNa în soluție; odată cu aceasta se pune în libertate S'H; adăugînd din contra din ce în ce mai mult S'H, vom avea sare S'Na din ce în ce mai multă și se va pune în libertate SH.

Care din aceste două concepții rămîne? Problema poate fi rezolvită atît pe cale teoretică, cît și experimentală. Admitem că cei doi acizi sînt disociați în mod neegal; admitem că SH, de exemplu, este mai tare disociat decît S'H; în soluție vom avea atunci mai mulți ioni de H de la SH decît de la S'H. În conformitate cu legea maselor, ionii de OH se vor combina cu mai mulți ioni de H de la SH decît de la S'H, adică baza se va împărți între cei doi acizi, combinîndu-se în cantitate mai mare cu acidul mai puternic disociat. Punîndu-ne în anumite condițiuni, putem da chiar o expresie matematică acestor considerații.

Admitem în primul loc că ambii acizi, SH și S'H, sînt foarte slab disociați. Mai admitem că sărurile lor SNa și S'Na sînt puternic disociate și, în conformitate cu experiența, le luăm egal disociate. Fie α gradul de disociere a

¹ Pag. 63 (*n. a.*), corespunzînd pag. 84 din ediția noastră (*n. ed.*).

sărilor; fie γ concentrarea ionilor de H din amestec. Admitem că baza a neutralizat cantitatea de $1 - x$ echivalenți din acidul întâi și x echiv. gr. din al doilea; atunci în libertate sînt

x echiv. gr. de acid SH

$1-x$ echiv. gr. de acid S'H

Considerăm echilibrele chimice



Volumul de soluție este 1. Aplicînd legea maselor la reacțiile acestea, considerăm acizii așa de slab disociați, încît γ e foarte mic în comparație cu x și $1 - x$. Atunci la acidul SH partea nedisociată o putem confunda cu x , iar la S'H cu $1 - x$. În aceste condiții, notînd cu K_1 și K_2 constantele de disociare ale celor doi acizi, legea lui Ostwald dă

$$K_1 x = \gamma \cdot \text{conc. ionilor S} = \gamma \alpha (1 - x)$$

$$K_2 (1 - x) = \gamma \cdot \text{conc. ionilor S}' = \gamma \alpha x$$

căci ionii S și S' provin numai din disocierea sărilor. Atunci, prin împărțire, obținem

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{1-x}{x} \right)^2 \quad (1)$$

Dar înainte de neutralizare acizii aveau gradele de disociare α_1 și α_2 . Atunci legea maselor aplicată acestor acizi înainte de neutralizare dă

$$\begin{aligned} \frac{\alpha^2 \eta}{1-x} = K_1 = \frac{\alpha_1^2}{1-\alpha_1} \quad \text{la SH} \\ K_2 = \frac{\alpha_2^2}{1-\alpha_2} \quad \text{la S'H} \end{aligned} \quad (2)$$

căci concentrările lor în volumul 1 sînt 1. Dar acizii fiind slabi, gradele lor de disociare α_1 și α_2 , sînt foarte mici în comparație cu 1 și formulele (2) trec în

$$\begin{aligned} K_1 &= \alpha_1^2 \\ K_2 &= \alpha_2^2 \end{aligned} \quad (3)$$

ceea ce dă

$$\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^2 \quad (4)$$

Din (1) și (4) obținem

$$\frac{1-x}{x} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \quad (5)$$

adică pentru cantități echivalente de acizi slabi, baza se împarte între aceștia proporțional cu gradele de disociare sau cu cantitățile de ioni de H disociați de acizi.

Experimental problema a fost atacată încă din 1854 de Thomsen. Neutralizînd un echiv. gr. de SH cu NaOH, se dezvoltă căldura Q_1 ; la S'H, neutralizarea dă Q_2 . Amestecul neutralizat cu NaOH dă căldura Q_3 . Din aceste date, Thomsen calculează ușor cît acid SH și cît S'H a neutralizat baza.

În 1878, Ostwald întrebuițază metoda densităților pentru rezolvirea problemei. Un echivalent de SH pe litru neutralizat cu un echivalent de NaOH pe litru dă o variație de densitate Δ_1 ; din contra, la neutralizarea lui S'H cu NaOH, variația de densitate este Δ_2 . Cînd adăogăm un litru de 1/1 n. NaOH la un volum de soluție care conține 1 echiv. gr. SH și 1 echiv. gr. S'H, avem variația de densitate Δ_3 . Putem astfel afla cît NaOH s'a combinat cu SH și cît cu S'H. Tot așa se poate întrebuița variația indicelui de refracție.

Tabela următoare conține cîteva date numerice luate din lucrarea lui Ostwald. În coloana I, sînt indicați acizii luați în amestec cîte 1 echivalent și neutralizați cu o bază (1 echivalent). În coloana a doua, $1-x$ obs., se arată cantitatea de bază luată de acidul întîi, determinată prin metoda variației de densitate, iar în $1-x$ calc. sînt datele deduse din gradele de disociare.

	$1-x$ obs.	$1-x$ calc.
HNO ₃ , CCl ₂ HCOOH	0,76	0,69
HCl, CHCl ₂ COOH	0,74	0,69
CCl ₃ COOH, CHCl ₂ COOH	0,71	0,69

CHCl ₂ COOH, ac. lactic	0,91	0,95
CCl ₃ COOH, CH ₂ ClCOOH	0,92	0,91
CCl ₃ COOH, HCOOH	0,97	0,97
HCOOH, ac. lactic	0,54	0,56
HCOOH, CH ₃ COOH	0,76	0,75
HCOOH, ac. butiric	0,80	0,79
HCOOH, ac. izobutiric	0,79	0,79
HCOOH, ac. propionic	0,81	0,80
HCOOH, ac. glicolic	0,44	0,53
CH ₃ COOH, ac. butiric	0,53	0,54
CH ₃ COOH, ac. izobutiric	0,53	0,54

Tăria acizilor atîrnă deci de numărul de ioni de H puși de dînșii în libertate prin disociare electrolitică și determinarea gradului de disociare a acizilor ni dă deci o primă măsură a puterii acestor acizi. Cercetînd solubilitatea oxalatului de calciu ori a SZn în diferiți acizi, Ostwald a constatat că, cu cît un acid e mai puternic, cu atît dizolvă mai mult din aceste substanțe. În același fel se rezolvă și chestiunea tăriei bazelor: o bază e cu atît mai puternică, cu cît dă, prin disociare electrolitică, mai mulți ioni de OH.

Hidroliză

Am văzut că apa, deși slab disociată, are totuși ioni de H și de OH. Cînd dizolvim o sare în apă, disociația electrolitică a sării dă naștere la ioni, cari caută să dea echilibre chimice nu numai între dînșii, ci și între acești ioni și ionii apei. Cu modul acesta, apa prin ionii ei poate discompune o sare în acid și bază și fenomenul este cunoscut sub numele de hidroliză. Ca să înțelegem acțiunea aceasta a apei vom considera cazurile următoare :

1. Se dizolvă în apă sarea unui acid tare cu o bază slabă. Disociația electrolitică dă



A fiind anionul și B kationul sării. Dar baza fiind slabă, imediat se vor forma molecule nedisociate BOH, din B și ionii OH ai apei. Prin alipirea ionilor OH la B, echilibrul dintre ionii apei este stricat; molecule noi de apă se vor disface în ionii H și OH; dar acidul fiind tare, anionul A și H rămân disociați. La echilibru, vom avea deci ionii B, A, H și molecule nedisociate B(OH). Soluția va reacționa acid, căci are ioni de H.

Cazul se întâmplă la dizolvirea alaunului, ori a FeCl_3 în apă. Walker a cercetat cazul clorhidratului de anilină; anilina fiind o bază foarte slabă, hidroliza este puternică și echilibrul chimic este dat de



Notînd concentrările diferitelor corpuri cu formula pusă în paranteză, avem la echilibru

$$\frac{[\text{BOH}][\text{H}^+]}{[\text{B}^+]} = \text{constantă}$$

Walker determină concentrarea ionilor de H, $[\text{H}^+]$, din saponificarea acetatului de metil, metodă pe care vom descrie-o mai tîrziu; concentrarea cationului, $[\text{B}^+]$, corespunde cantității de sare nehidrolizată; în sfîrșit, cantitatea de bază nedisociată $[\text{BOH}]$ este egală cu cea a bazei din sare. Atunci avem

$$\frac{\text{Bază} \cdot \text{acid}}{\text{Sare nedisociată}} = \text{constant}, \text{ relațiune pe care Walker o găsește satisfăcută.}$$

2. Cînd acidul este slab și baza tare, hidroliza va da naștere la molecule de acid nedisociate și la ioni de OH. Soluția sărei va reacționa bazic. Așa e cazul soluțiilor de borax, carbonat de sodiu, fosfați de Na ori K etc. Shields a urmărit fenomenul cantitativ, determinînd cantitatea de ioni OH formată în hidroliză; metoda e aceea a saponificării acetatului de metil, pe care vom descrie-o mai tîrziu. El a găsit la 25° în soluții 0,1 n următoarele cifre:

KCN hidrolizat	1,12%
CO_3Na_2	3,17%
Fenat de K	3,05%
Borax	0,5%
CH_3COONa	0,008%

Reacția pentru KCN este



Pentru echilibru avem acum

$$\frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{\text{conc. acid} \cdot \text{conc. OH}^-}{\text{conc. KCN}} = \text{constantă.}$$

Deoarece cantitatea de sare hidrolizată e acum mică, avem

$$[\text{HCN}] = [\text{OH}^-] = \text{acid}$$

și deci

$$[\text{OH}^-]^2 = \text{constantă} \cdot \text{conc. KCN}$$

sau

$$[\text{OH}^-] = \text{proporțional cu } \sqrt{[\text{KCN}]}$$

3. Cazul când atât acidul, cât și baza sînt slabi. În acest caz, acțiunea hidrolitică a apei va fi foarte puternică. Așa apa discompune la căldură boratul de argint, dînd oxid de argint; tot așa apa discompune acetatul feric la fierbere în oxid de fer și acid acetic. Alteori, acțiunea hidrolitică e așa de puternică, că are loc la răce. Așa în chimia analitică tratînd cu un carbonat soluții de Al, sări ferice sau Cr, se precipită hidroxizii rezultați din hidroliza carbonaților. $\text{S}(\text{NH}_4)_2$ precipită din sările de Al hidroxid, căci acțiunea hidrolitică a apei asupra sulfurei de Al conduce la hidroxid, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

4. Cînd atât acidul, cât și baza sînt tari, hidroliza este slabă.

Disociația apei

Am arătat mai sus că în soluție 0,1 n CH_3COONa în apă de 25°, avem 0,008% hidrolizat. Hidroliza dă acid acetic, care poate fi considerat ca total nedisociat în prezența marelui cantități de anioni CH_3COO și bază NaOH care poate fi considerată ca total disociată. Cantitatea de NaOH formată este de 0,008%. La echilibru avem

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}] = 0,000008 \text{ mol/litru}$$

Concentrarea anionului CH_3COO este 0,1 mol. gr. litru; pentru a avea disocierea apei, trebuie să cunoaștem încă concentrarea ionului de H , care e dată de izoterma de disociere a acidului acetic

$$K[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Dar $K = 0,0000178$. Atunci

$$[\text{H}^+] = \frac{0,0000178 \cdot 0,000008}{0,1} = 1,42 \cdot 10^{-9}$$

La apă distilată, legea maselor dă

$$[\text{OH}^-][\text{H}^+] = c^2 = \text{constantă} \cdot \text{conc. apei}$$

dacă notăm cu

$$c = [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

Productul ionilor c^2 la apă rămâne o cantitate constantă. În soluția de acetat de sodiu în apă, am găsit experimental concentrarea ionilor de $\text{OH}^- = 0,000008$ și am calculat concentrarea ionilor $[\text{H}^+] = 1,42 \cdot 10^{-9}$. Atunci $c^2 = 0,000008 \cdot 1,42 \cdot 10^{-9}$, ceea ce dă pentru

$$c = \sqrt{1,42 \cdot 0,8 \cdot 10^{-14}} = 1,1 \cdot 10^{-7}$$

În apă curată deci cantitatea de ioni de OH^- , egală cu cea a ionilor de H^+ , este de 0,11 milionimi normal. Odată cu aceste cifre, dăm și altele obținute pe alte căi. S'a găsit deci:

- $c = 1,1 \cdot 10^{-7}$ mol. gr. în litru la 25° din hidroliza acetatului de sodiu (Arrhenius).
- $c = 1,2 \cdot 10^{-7}$ (Wijs), saponificarea acetatului de metil la 25° .
- $c = 0,8 \cdot 10^{-7}$ la 19° , din forța electromotrice.
- $c = 1,05 \cdot 10^{-7}$ la 25° , din conductibilitatea electrică (Kohlrausch și Heydweiler).

De celelalte metode ni vom ocupa mai târziu.

Indicatori

Indicatori sînt, în înțeles mai larg, substanțele cari prin schimb de culoare arată sfîrșitul unei reacții. Ni vom ocupa în special de indicatorii

întrebuințați în acidimetrie și alcalimetrie. Ca indicator poate servi orice acid ori bază slabă, al cărui radical, ca ion, are altă culoare decât molecula nedisociată. Numai dacă acidul ori baza sînt slabi, o cantitate mică de ioni de H (pentru indicatorul acid) ori de OH (pentru indicatorul bazic) poate produce schimbare de culoare. Într-adevăr, dacă indicatorul e acid slab, un exces de ioni de H îi dă total îndărăt disociația electrolitică, așa că, în soluțiile cu exces de ioni de H, moleculele indicatorului sînt nedisociate; din contra, în soluție slab bazică (cu un mic exces de ioni de OH), acest indicator acid formează o cantitate mică de sare total disociată. În modul acesta, anionul acidului va fi liber în soluție. Dacă acest anion are altă culoare decât molecula întreagă (nedisociată), trecerea de la licoare slab bazică (cu puțini ioni de OH) la licoare slab acidă (cu exces mic de ioni de H) se va face cu schimbare de culoare. Același lucru se va putea spune pentru cazul cînd indicatorul e bază slabă. Așa paranitrofenolul e un acid slab. Molecula nedisociată a lui e incoloră, pe cînd anionul lui e colorat intensiv galbăn. În soluție acidă, paranitrofenolul va fi incolor; în soluție bazică, colorat în galbăn. Fenolftaleina este și ea un indicator slab acid. În soluție acidă, molecula ei întreagă este incoloră; în soluție slab bazică, ea dă un anion colorat intensiv în roș. Metilorange e indicator bazic: în soluție acidă e colorat intensiv roș, în soluție bazică galbăn.

Pentru a înțelege în ce condiții se poate întrebuița un indicator, vom considera cazul fenolftaleinei. Ni închipuim o soluție de NaOH într'un pahar; din biuretă lăsăm să curgă acid; schimbarea de culoare a fenolftaleinei adăugate ca indicator în pahar se prinde foarte bine. Dar dacă în pahar am avea soluție de NH_4OH în loc de NaOH, titrarea cu fenolftaleină ca indicator e imposibilă, căci sarea de amoniu a fenolftaleinei este puternic hidrolizată. Din această hidroliză rezultă molecule întregi de fenolftaleină și culoarea roșă începe a scădea ca intensitate cu mult înainte de a fi neutralizat tot amoniacul cu acid din biuretă. Ochiul nu poate prinde în acest caz schimbul de culoare. De aceea nu putem face titrări acidimetrice cu fenolftaleină, dacă în prezență avem săruri amoniacale. Din contra, cu metilorange, roșu de Congo, acid rosolic ori alt indicator mai puternic disociat decât fenolftaleina asemenea

titrări se pot face. Se vede deci că din cauza hidrolizei trebuie să evităm întrebuințarea unui indicator acid slab cu o bază slabă, ori invers a unui indicator bazic slab cu un acid slab. Indicatori slab acizi nu pot fi întrebuințați la titrarea bazelor slabe și de asemenea indicatorii slab bazici nu pot fi întrebuințați la titrare de acizi slabi. Ca lichid cu care titrăm, trebuie să întrebuințăm totdeauna licori de acizi ori baze puternice (soluții de HCl, H₂SO₄, NaOH, Ba(OH)₂,...). Dacă indicatorul întrebuințat este acid ori bază nu tocmai slabă, el poate fi întrebuințat și la titrarea soluțiilor acizilor ori bazelor slabe.

Pentru ca un indicator să poată fi întrebuințat, se mai cere ca schimbarea de culoare să se facă dacă se poate instantaneu, în orice caz cu mare repegiune, după ce licoarea s'a schimbat caracterul (din acid în bazic ori din bazic în acid). Sînt indicatori la cari schimbul de culoare se face mai tîrziu; acest fapt e în acord cu vederile lui Stieglitz și Hantzsch, cari au arătat că schimbul de culoare se datorează faptului că, odată cu darea îndărăt a disociației indicatorului, are loc o schimbare în structura internă a moleculei și că tocmai acestui fapt i se datorează schimbarea de culoare. Această împrejurare nu schimbă întru nimic considerațiile dezvoltate mai înainte în ce privește acțiunea indicatorilor, ci alcătuește o explicație mai plauzibilă a faptului că molecula întreagă are altă culoare decît ionul căruia ea îi dă naștere.

Din cele de mai sus, se vede că este nevoie de concentrații de ioni de H deosebite pentru a obține darea îndărăt a disociației indicatorilor acizi. În tabela următoare sînt arătați o serie de indicatori, împreună cu colorile ce le au la diferitele concentrări ale ionilor de H arătați la fiecare indicator. Datele acestea au fost obținute de elevii lui Nernst, prin diferite metode.

Indicator	COLOAREA		Concentrarea ionilor de H cari dau culoarea arătată
	În soluție alcalină	În soluție acidă	
Tropeolină	Roș	Portocaliu	Roș-portocaliu la $10^{-11,2}$ ioni H
Fenolftaleină	Roș	Incolor	Roș la $10^{-7,8}$ Incolor la $10^{-7,5}$

Lakmus	Albastru	Roș	Coloarea cepei la $10^{-6,97}$
p. nitrofenol	Galbăn	Incolor	Galbăn la $10^{-6,7}$ Incolor la $10^{-6,1}$
Metilorange	Galbăn	Roș	Galbăn la $10^{-5,2}$ Portocaliu la $10^{-4,1}$ Roș la $10^{-3,3}$
Roș de Congo	Roș	Albastru	Roșietic la $10^{-4,4}$ Albăstriu la $10^{-3,4}$
Violet de metil	Violet	Albastru	Violet la $10^{-2,4}$ Albastru la $10^{-2,05}$

De asemenea, roșul de metil al lui Rupp și Loose își schimbă culoarea la concentrarea $10^{-6,6}$. Cu roșul de metil se pot deci titra bazele slabe. Se vede din acest tablou că diferiții indicatori pot fi utilizați la determinarea concentrațiilor slabe ale ionilor de H, cum este cazul ionilor de H din sânge, în sucurile intestinale etc.

Pentru a termina capitolul acesta mai amintim și următoarele: acidul carbonic nu poate fi titrat cu metilorange; cu fenolftaleina se titrează ca acid monobazic, CO_3HH . Acidul fosforic cu metilorange se titrează ca acid monobazic, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{H}$; cu fenolftaleina ca acid bibazic, PO_4HH_2 . Pentru a putea titra acidul boric, trebuie să-i adăogăm glicerină ori manită în prealabil neutralizate. Carbonații alcalini se titrează ca alcalinele, cu metilorange. Tot așa boraxul.

Solubilitatea corpurilor solide

Ca să ni dăm samă de condițiile în cari un corp solid se dizolvă într'un lichid, trebuie să considerăm că sistemul soluție saturată - corp solid poate fi asemănat cu sistemul din două faze solid-vapori ori lichid-vapori. În cazul din urmă, am văzut că echilibrul se stabilește când la o temperatură dată vaporii au atins o presiune anumită, căreia îi corespunde o concentrare anumită a vaporilor. Tot așa echilibrul între corpul solid și soluția sa saturată se stabilește când soluția a atins concentrarea corespunzătoare saturației la acea temperatură. Presiunea osmotică corespunzătoare acestei concentrații o numim tensiune de dizolvire. Solubilitatea corpurilor solide atîrnă de lichidul dizolvant, de temperatură și variază de la corp la corp.

Diferiții hidrați solizi ai unui corp posedă solubilități deosebite. În

genere solubilitatea corpurilor solide crește cu temperatura, dar nu totdeauna. Vom da mai târziu numeroase exemple în această privință. Ca și la sublimare, distingem la dizolvirea corpului solid două cazuri:

a. corpul solid trimete un singur fel de molecule sub formă de vapori și aceste molecule nu suferă disociere. Așa e cazul la sistemele iod + vapori de iod, gheață + vapori de gheață etc. Tot așa vom avea cazul când corpul solid trimete în soluție un singur fel de molecule, cari nu suferă disociere. Așa avem iod + soluție saturată de iod în apă, zaharoză + soluția saturată în apă etc.

b. După cum SHNH_4 dădea vapori cari se disociau în SH_2 și NH_3 , tot așa vom putea avea sisteme ClK + soluție saturată de KCl disociată electrolitic în apă etc.

În cele ce urmează vom considera ambele cazuri.

A. În soluția saturată avem un singur fel de molecule.

Solubilitatea atîrnă de dizolvant. Dacă la acest dizolvant adăogăm substanțe străine în cantitate foarte mică, solubilitatea corpului solid nu-i influențată. Dacă substanță străină e în cantitate mare, mediul dizolvant poate fi schimbat așa de tare, încît și solubilitatea este schimbată. Numeroase date în această privință dă Rothmund¹. Acolo se găsesc citate cazurile de scoborîre a solubilității acetatului de etil (Euler) și a feniltioureei (Rothmund) sub influența sărurilor adăogate apei. Nernst este înclinat să atribue această influență ionilor sărei².

În urma a numeroase cercetări relative la influența neelectrolitilor asupra solubilității feniltioureei și a acidului boric³, precum și a cercetării influenței neelectrolitelor asupra tensiunii de vapori a acidului acetic⁴, am putut arăta că o scădere a solubilității se observă și la adăugare de neelectrolite la dizolvant, așa încît nu poate fi vorba de o acțiune specială a ionilor, deși influența acestora poate fi mai puternică⁵. Chestiunea e în strînsă legătură cu aplicarea legii lui Dalton la substanțele aflate în soluție. Se observă de multe ori că fenomenul e aditiv. Dacă un corp A e puțin solubil

¹ *Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung*, Leipzig (1908).

² *Theoretische Chemie*, pag. 557 (1921).

³ P. Bogdan, *Annales Scientifiques de l'Université de Jassy*, tome II, pag. 95.

⁴ P. Bogdan, *Annales Scientifiques de l'Université de Jassy*, tome III, pag. 35.

⁵ Euler și Svanberg, *Zeitschrift für Elektrochemie* 23, pag. 192 (1917).

într'un lichid B și foarte solubil într-alt lichid C, adăogarea de C la B crește solubilitatea lui A în B; din contra, adăogarea de B la C scoboară solubilitatea lui A în C. Așa este cazul când adăogăm alcool la o soluție apoasă de zaharoză; aceasta este precipitată.

Analogia dintre evaporare ori sublimare și dizolvirea corpurilor solide va reieși și mai bine din aplicațiile termodinamice ce le vom face imediat la aceste fenomene. Am arătat¹ că în echilibre eterogene corpurile lichide și solide intervin în aplicarea legii maselor cu o concentrare constantă, așa cum au făcut întâi aplicări ale legii maselor Guldberg și Waage (1867).

Evaporarea

Avem echilibru chimic între vapori, de concentrarea c și lichid; acesta din urmă intervine cu o constantă K_1 în legea maselor

$$\frac{c}{K_1} = K = \text{constanta izotermei de reacție}$$

Putem scrie

$$\log c = \log K_1 + \log K$$

De aici

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1)$$

unde Q e căldura de reacție la volum constant, în cazul nostru căldura internă de evaporare. Dar legea gazurilor perfecte

$$pV = nRT$$

conduce acum la

$$p = cRT$$

de unde

$$c = \frac{p}{RT}$$

Atunci

$$\log c = \log \frac{p}{T} - \log R$$

¹ Pag. 234 (n. a.), corespunzând pag. 258 în ediția de față (n. ed.).

și (1) trece în

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{d}{dT} \log \frac{p}{T} = \frac{Q}{RT^2} \quad (2)$$

Integrarea acestei expresiuni conduce la

$$\log \frac{p}{T} = -\frac{Q}{RT} + \text{constantă} \quad (3)$$

La două temperaturi T_1 și T_2 , avem

$$\begin{aligned} \log \frac{p_1}{T_1} &= -\frac{Q}{RT_1} + \text{constantă} \\ \log \frac{p_2}{T_2} &= -\frac{Q}{RT_2} + \text{constantă} \end{aligned}$$

a căror diferență dă

$$\log \frac{p_2}{T_2} - \log \frac{p_1}{T_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4)$$

Regnault găsește pentru apă:

$$\begin{array}{ll} T_1 = 373 & p_1 = 4,54 \text{ mmHg} \\ T_2 = 273 + 11,54 & p_2 = 10,02 \text{ mmHg} \end{array}$$

Transformând presiunile în dyne pe cm^2 , formula (4) permite calculul lui Q = căldura molară internă de evaporare a apei, $Q = 10030$, pe când observația dă $Q = 10105$.

În același mod se tratează cazul sublimării. Formula (4) trece ușor în cea a lui Clausius-Clapeyron. Scriem

$$\log \frac{p_2}{p_1} - \log \frac{T_2}{T_1} = \frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad (5)$$

Cînd considerăm două temperaturi foarte apropiate, putem pune $T_2 - T_1 = dT$ și ca valoare comună a temperaturilor T ; avem apoi $p_2 - p_1 = dp$. Expresiunea (5) trece ușor în

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (6)$$

căci T_2 și T_1 , fiind foarte apropiate, cîtul lor îl luăm egal cu 1. Notăm în genere și presiunea p_1 cu p și avem

$$\frac{dp}{p} = \frac{Q}{R} \frac{dT}{T}$$

ceea ce conduce la

$$Q = T \frac{dp}{dT} V \quad (7)$$

pentru un lichid departe de punctul critic.

Pentru a justifica formula (1), noi am atribuit lichidului, în legea maselor, o valoare constantă K_1 pentru concentrare, așa cum au făcut Guldberg și Waage. Pentru a arăta că acest mod de calcul e justificat din punct de vedere termodinamic, Van't Hoff¹ pleacă de la expresiunea

$$dA = Q \frac{dT}{T} \quad (8)$$

care redă legea a II-a a termodinamicii. Q este căldura totală de evaporare. Evaporînd o moleculă-gr. de lichid la două temperaturi apropiate între cari avem diferența de tensiune de vapori dp , avem

$$dA = dp(V - v)$$

ceea ce se conduce ușor la formula

$$Q = T \frac{dp}{dT} (V - v)$$

Scriem

$$dA = V dp$$

considerînd că v e mic față de V . Atunci (8) devine

$$V dp = Q \frac{dT}{T} \quad (9)$$

Dar dacă c e concentrarea în mol. gr. pe cmc. și dacă în volumul V avem o mol. gr., se vede imediat că

¹ *Vorlesungen I*, pag. 28 (1898).

$$cV = 1$$

ceea ce dă

$$\frac{dp}{c} = Q \frac{dT}{T} \quad (10)$$

Ținând samă de

$$p = cRT$$

avem

$$dp = RTdc + cRdT$$

și deci

$$\frac{RTdc + cRdT}{c} = Q \frac{dT}{T} \quad (11)$$

Expresiunea aceasta trece ușor în

$$\frac{dc}{c} + \frac{dT}{T} = Q \frac{dT}{RT^2} \quad (12)$$

de unde

$$\frac{dc}{c} = \left(\frac{Q}{RT^2} - \frac{1}{T} \right) dT = \left(\frac{Q}{RT^2} - \frac{RT}{RT^2} \right) dT$$

sau

$$d \log c = \frac{Q - RT}{RT^2} dT \quad (13)$$

Dar

$$Q - RT = \lambda = \text{căldura internă de evaporare.}$$

Atunci

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (14)$$

ceea ce justifică întrebuințarea formulei (1) și arată că în acea formulă Q este căldura de evaporare internă. De fapt RT este mic față de Q și putem lua tot așa de bine în calcule căldura totală, $Q = \lambda + RT$.

Dezvoltările din urmă arată că, într-adevăr, în caz de echilibru eterogen, un lichid sau un solid pot fi reprezentate printr-o constantă în legea maselor la temperatură constantă. Formula de la care am plecat

$$\frac{c}{K_1} = K$$

trece atunci în

$$c = \frac{p}{RT} = \text{constantă} = K_1 K$$

în care numai K variază cu temperatura.

Dizolvirea substanțelor solide

Între corpul solid și soluția saturată avem echilibru. Relația precedentă se aplică și acum, numai că c e acum concentrația substanței dizolvite în cmc de soluție sau solubilitatea corpului solid. Avem deci

$$c = K_1 K$$

și

$$\log c = \log K_1 + \log K$$

De aici

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1)$$

Integrarea conduce la

$$\log c_2 - \log c_1 = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

Q acum e căldura de dizolvire; la dizolvire, lucrarea mecanică exterioară e nulă, nu ca la evaporare. La acidul succinic avem

$$T_1 = 273 \quad c_1 = 2,88$$

$$T_2 = 273 + 8,5^\circ \quad c_2 = 4,22$$

Se calculează $Q = 6900$, pe cînd Berthelot a măsurat $Q = 6700$. Alte date

numerice în Van't Hoff¹.

Formula (1) a izocorei de reacție la dizolvirea unei substanțe arată că, dacă substanța se dizolvă cu absorbire de căldură, $Q > 0$ (Q e termodinamic) și deci

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} > 0$$

Solubilitatea c crește în acest caz, când T crește. Din contra, pentru substanțele cari dezvoltă căldură când se dizolvă, $Q < 0$ și atunci

$$\frac{d \log c}{dT} = \frac{Q}{RT^2} < 0$$

arată că c scade (solubilitatea scade) când T crește. Așa e cazul Ca(OH)_2 , a sărurilor de Ca ale unor acizi organici (propionat de calciu), SO_4Na_2 anhidru etc.

Se vede că în cazul solubilității unui corp solid într'un lichid, saturația are loc când se atinge o concentrare anumită a moleculelor nedisociate, ce le trimite corpul în soluție. Aceste molecule dizolvite au atunci o anumită presiune osmotică și o anumită tensiune parțială de vapori; în echilibru, la saturație, tensiunea de vapori a corpului solid și tensiunea parțială de vapori a aceluiași corp în soluție sînt egale. Să adăogăm la soluția saturată un corp străin. Trei cazuri se pot prezenta:

1. Corpul străin nu influențază tensiunea de vapori a substanței din soluție. Atunci nici solubilitatea corpului solid nu este influențată de prezența corpului străin. Dar asta înseamnă că cele două substanțe aflătoare în soluție se supun legii lui Dalton.

2. Legea lui Dalton nu se aplică. Substanța adăogată ridică tensiunea parțială a substanței dizolvite; presiunea osmotică e crescută, ca și cum concentrarea ar fi mai mare. În acest caz, nu mai poate fi echilibru între corpul solid și moleculele lui din soluție, ci o parte se va precipita pînă ce tensiunea de vapori va egala din nou pe cea a corpului solid. Avem o scădere a solubilității.

3. Legea lui Dalton nu se aplică. Corpul adăugat scoboară tensiunea de vapori a substanței din soluție; în atingere cu corpul solid, echilibrul se va restabili

¹ *Vorlesungen I*, pag. 29 (1898).

numai după ce se va dizolvi o nouă cantitate de corp solid, suficientă ca să ridice tensiunea parțială a substanței din soluție la valoarea tensiunii de vapori a corpului solid. Avem acum o creștere a solubilității.

B. Corpul dizolvit în lichid se disociază

Aici intră cazul dizolvirii combinațiilor inactive racemice, cari la dizolvire dau formele active dextrogiră și levogiră; de exemplu, acidul tartric inactiv racemic. Tot aici avem sărurile duble ori hidratate cari în soluție se disfac în săruri, ori sare și apă; dar mai ales la acest caz aparțin sărurile, acizii, bazele, cari dizolvite se disociază electrolitic. Tot aici intră cazul picratului de antracen studiat de Behrend¹. Teoria fenomenului fu dată de Nernst. Echilibrul dintre corpul solid și soluția lui saturată se hotărăște de concentrarea părții nedisociate din soluție. În cazul simplu când avem un electrolit binar, partea nedisociată stă pe de o parte în echilibru cu corpul solid, iar pe de alta cu ionii rezultați din disociare. La fiecare temperatură avem o concentrare determinată c_{nedis} a părții nedisociate în echilibru cu corpul solid. Legea maselor aplicată echilibrului din soluție dă $Kc_{nedis} = c_{anion}c_{cation}$. În această relație, K este constanta izotermei de reacțiune. Deoarece valoarea c_{nedis} este bine determinată pentru soluția saturată, se vede că și produsul Kc_{nedis} este caracteristic pentru echilibrul dintre corpul solid și soluția saturată. Nernst a numit cantitatea Kc_{nedis} produs de solubilitate. Din relația de mai sus, se vede că valoarea lui este egală cu produsul $c_{anion}c_{cation}$. De aceea se mai dă și numele de produs al ionilor, cantității Kc_{nedis} . Câtă vreme în soluție nu s'a atins valoarea Kc_{nedis} , soluția este nesaturată. În soluție nu putem avea o valoare a produsului ionilor mai mare decât Kc_{nedis} , căci îndată ce s'ar întâmpla acest lucru ar crește și c_{nedis} și echilibrul dintre corpul solid și soluție ar fi stricat: o parte din substanța din soluție s'ar precipita. Putem ajunge la acest rezultat adăugând dizolvantului un alt lichid, care, schimbând mediul, ar determina o recombinație a ionilor; de asemenea adăugarea unui electrolit cu un ion comun ar da îndărăt disociarea, ar crește c_{nedis} și ar precipita parte din substanța din soluție.

Solubilitatea unei substanțe care dă ioni în soluție scade, când se

¹ Nernst, pag. 558.

adaogă la soluție un electrolit cu un ion comun. În cazul electrolitelor binare, fenomenul poate fi urmărit cantitativ. Dacă C e concentrarea totală a electrolitului binar AD din soluție și c e concentrarea unuia din ioni, $C - c$ este concentrarea părții nedisociate și aplicarea legii maselor conduce la

$$c^2 = K(C - c) \quad (1)$$

Valoarea lui c se poate determina, prin metoda practică a conductibilității electrice. Atunci cunoaștem și $K(C - c)$ precum și pe $C - c$.

Să punem acum în dizolvant un alt electrolit binar AB și fie c_1 concentrarea unuia din ionii acestui electrolit, determinată de exemplu iar din conductibilitatea electrică. Scuturînd acum corpul solid nu cu dizolvantul curat, ci cu soluția electrolitului AB, solubilitatea substanței va scădea la valoarea c_1 ; fie c_2 concentrarea ionului necomun al lui AD; legea maselor va da și acum pentru AD

$$c_2(c_1 + c_2) = K(C_1 - c_2) \quad (2)$$

căci, într-adevăr, ionul comun A are acum concentrarea $c_1 + c_2$. La saturație trebuie să avem aceeași valoare a produsului ionilor; atunci

$$c_2(c_2 + c_1) = K(C_1 - c_1) = K(C - c) \quad (3)$$

ceea ce dă

$$C_1 - c_2 = C - c \quad (4)$$

care este cunoscut; determinăm cu ajutorul lui (3) singura necunoscută, c_2 . Dar (4) permite atunci și calcularea lui C_1 = solubilitatea lui AD în prezența lui AB.

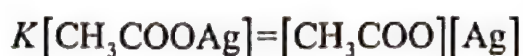
În afară de încercările lui Nernst, numeroase experiențe ale lui Noyes au confirmat teoria aceasta. Așa solubilitatea BrO_3Ag în apă este 0,00810 mol. gr. litri. Dacă se adaogă la apă prealabil fie AgNO_3 (ion comun Ag^+), fie BrO_3K (ion comun BrO_3^-) solubilitatea bromatului de argint scade; fiindcă azotatul de Ag și BrO_3K în concentrații egale sînt aproape egal disociați, adăogarea uneia ori a alteia din aceste două substanțe va avea același efect, ceea ce se vede din tabloul alăturat (solubilitatea BrO_3Ag în mol. gr. litru).

mol. gr. substanță adăugată	la adaos de AgNO ₃	la adaos de KBrO ₃	Solubilitate calculată
0	0,0081	0,0081	-
0,0085	0,0051	0,00519	0,00504
0,0346	0,00216	0,00227	0,00206

Noyes a mai constatat că o adăogire de cantități echivalente de KCl, NaCl etc. scoboară tot atât de tare solubilitatea clorurei taloase; asta înseamnă că clorurile adăogate erau tot una de tare disociate. În același fel lucrează asupra clorurii taloase și clorurile de Mg, Ca, Ba, Mn, Zn și Cu, ceea ce dovedește că și acestea, în concentrații egale, sînt egal disociate; CdCl₂ e mai puțin disociată. Formulele de mai sus permit să urmărim drumul invers și din scoborîrea solubilității să aflăm cantitatea ionilor. Noyes cercetă mai departe influența clorurilor de Mg, Ca, Zn și Mn asupra solubilității PbCl₂.

Chimia face neconținut întrebuintare de fenomenul scoborîrei solubilității unui electrolit sub influența altuia cu un ion comun. Așa soluțiile saturate de ClO₃K precipită ușor cristali de KClO₃, cînd le adăogăm cîteva picături dintr-o soluție concentrată de KOH. Tot așa se precipită NaCl dintr-o soluție saturată, cînd conducem prin soluție HCl gazos. Precipitatul de SO₄Pb îl spălăm cu apă acidulată cu SO₄H₂. Dacă substanța adăogată nu are ion comun cu cea din soluție, solubilitatea trebuie să crească. La BrO₃Ag în soluție saturată să adăogăm KNO₃; se vor forma molecule nedisociate NO₃Ag și BrO₃K; concentrațiile ionilor de BrO₃ și Ag scad și o nouă cantitate de BrO₃Ag va trece în soluție. Solubilitatea sării a fost în felul acesta crescută. Creșterile sînt în aceste cazuri mici.

Teoria disociației electrolitice poate fi întrebuintată cu succes și la explicarea altor fapte, foarte cunoscute. Vom trece în revistă cîteva din ele. Acetatul de Ag scuturat cu apă prezintă o solubilitate limitată, căreia îi corespunde o valoare bine determinată a produsului de solubilitate = produsul ionilor



Să adăogăm la soluția saturată acid azotic puternic disociat. Din cauză că acidul acetic este slab disociat, o parte din ionii de H se unesc cu anionul CH_3COO pentru a forma molecule întregi, CH_3COOH . În modul acesta dispar din soluție foarte mulți ioni CH_3COO , productul de solubilitate scade și o cantitate mare de acetat de argint trece în soluție. Tot așa productul ionilor la oxalatul de calciu scade, când adăogăm un acid tare, căci și acum ionii de H se unesc cu anionul acidului oxalic pentru a da molecule nedisociate de acid oxalic; în urma acestei schimbări, o mare cantitate de oxalat de calciu trece în soluție. Acetatul de Ag și oxalatul de calciu se dizolvă în soluții cari conțin acizi tari. Același lucru cu ZnS . Deoarece SH_2 este foarte slab disociat, adăogarea unui acid tare dă aproape total îndărăt disociația H_2S , iar productul ionilor $[\text{S}][\text{Zn}]$ este puternic scoborât. De aceea SZn se dizolvă puternic în acizii tari. Dacă însă acidul adăogat e un acid slab, cum e CH_3COOH , concentrarea ionilor de H a acidului e foarte mică și mai rămân în soluție destui ioni de S cari să dea productului ionilor valoarea de saturație; SZn se solvă foarte slab în soluții de CH_3COOH ; de aceea, dacă la o soluție puternic acidă care conține dizolvită SZn adăogăm CH_3COONa , apare CH_3COOH în locul acidului tare și SZn se precipită. Toate aceste fenomene se repetă când în chimia analitică este vorba de precipitarea unor substanțe ori de dizolvirea precipitatelor. Așa:

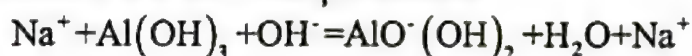
1. Dacă precipitatul este acid, îl aducem în soluție cu ajutorul unei baze, ai cărei ioni de OH se unesc cu ionii de H dînd apă, de exemplu acidul benzoic în soluție de NaOH. Dacă, din contra, precipitatul e o bază, o putem dizolvi cu acizi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în acid azotic, ori HCl.
2. Putem adăuna ionii de H la acizi slabi (acid salicilic în apă cu CH_3COONa se solvă mai ușor); tot așa ionii de OH îi fixăm la baze slabe. De exemplu, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se dizolvă mai tare în soluții de săruri de NH_4 , căci ionii de OH se adăunează la NH_4 și dau NH_4OH slab disociat. Tot așa se dizolvă $\text{Mg}(\text{OH})_2$ în soluții de săruri de amoniu. Tot din cauza aceasta, sărurile de Mg sînt precipitate incomplet de soluția de NH_3 , sau în prezența sărurilor de amoniu nu-s precipitate deloc. Fenomenul, în aceste cazuri, poate fi explicat și altfel. În soluția de NH_4Cl , trebuie să avem prin hidroliză HCl complet disociat; ionii de H fixază pe cei de OH din $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ori $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Într-adevăr, disociația

apei e cu mult mai mică decât la 1 n NH_4OH . Probabil că în soluțiile concentrate de săruri de amoniu, au loc amîndouă reacțiile: alipire de OH atît la H ionizat prin hidroliză, cît și la NH_4 .

3. Sarea unui acid slab se dizolvă în acizii puternici: CO_3Ca în HCl , acetat de Ag în HNO_3 etc. Sărurile bazelor slabe se dizolvă în baze puternice. Dar fenomenele se găsesc complicate prin formare de complexe.

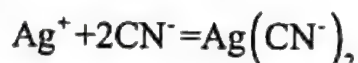
Anomalii datorate complexelor

Sînt cazuri cînd solubilitatea unei sări e mărită la adăogarea unei alte substanțe cu ion comun. Așa NO_3K și $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ își măresc reciproc solubilitățile. Sublimatul coroziv se solvă în cantitate mai mare în apă cu HCl . În aceste cazuri, scăderea productului ionilor se face prin faptul că unii din ei trec în complexe. Așa $\text{Al}(\text{OH})_3$ se solvă mai puternic în apă cu NaOH , decât în apă curată. S'a putut arăta că scoborîrea punctului de congelare al soluțiilor de NaOH nu-i influențată de cantitatea de $\text{Al}(\text{OH})_3$ trecută în soluție. Asta însemnă că la dizolvire are loc o reacție chimică



asa că numărul de molecule din soluție nu se schimbă. Aluminatul de Na are atunci formula $\text{NaAlO}(\text{OH})_2$ ori NaAlO_2 , fără să se poată hotărî care din amîndouă convine mai bine.

În lumina acestor explicări, multe fapte se înțeleg mai bine. Bromul este mai solubil în apă cu BrK și I_2 în apă cu KI , căci se formează ionii Br_3 și I_3 . Amoniacul formează cu ionii de Ag complexul $(\text{NH}_3)_2\text{Ag}^+$; ionii de cian cu Ag formează alt complex,



Și aceste complexe sînt mai tare sau mai slab disociate. Ionul I_3 e puternic disociat și de aceea lucrează ca o soluție de iod. Ionul $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_2$ este puțin disociat; el dă puțini ioni de Ag și de aceea o soluție amoniacală de NO_3Ag nu-i precipitată de o clorură. Într-adevăr, în soluția saturată de ClAg avem concentrările

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 10^{-5}$$

ceea ce face că produsul de solubilitate al ClAg este

$$[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = 10^{-10}$$

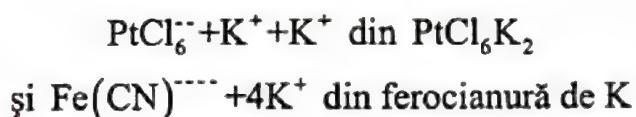
Dacă prin adăogire de ioni de Cl la soluții amoniacale de AgNO_3 nu avem precipitare de ClAg , asta înseamnă că

$$[\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] < 10^{-10}$$

Din contra, produsul ionilor la AgI este de circa 10^{-16} ; prin adăogire de ioni de iod la soluții amoniacale de AgNO_3 , avem precipitare de AgI , căci putem avea

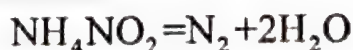
$$[\text{I}^-][\text{Ag}^+] > 10^{-16}$$

Disocierea $\text{Ag}(\text{CN})_2$ este și mai mică, căci cu ioni de iod nu avem precipitare; din contra, avem precipitare de SAg_2 cu H_2S . Ionii de (CN) din complexul $\text{Fe}(\text{CN})_6$ al ferrocianurei de K își pierd și puterea lor de otrăvire. Cu ocazia aceasta putem defini sărurile duble, ca alaunii, sărurile duble ale seriei magneziene etc. Dizolvite în apă, aceste săruri se disfac în componente, cari la rîndul lor se disociază în ioni. Din piatra acră vom obține astfel ioni SO_4^{--} , Al^{+++} și K^+ . Din contra, din PtCl_6K_2 și $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ avem ca rezultat al dizolvirii în apă formarea ionilor



Substanțele acestea apar astfel ca săruri ale acizilor cloroplatinic și ferrocianhidric. Ar fi o problemă interesantă de studiat influența altor medii, precum și structura acestor substanțe, cînd se găsesc sub formă de cristale.

În sfîrșit, mai putem adăoga și următoarea observație: există uneori reacții caracteristice și pentru moleculele nedisociate. Angeli și Boeris arată că discompunerea unei soluții de azotit de amoniu în N_2 și apă, la încălzire, se datorează moleculelor nedisociate.



În soluții diluate, unde disocierea e totală, reacția nu merge. Dacă adăogăm

ClNH_4 ori altă sare de amoniu, care dă înapoi disocierea azotitului de amoniu¹, se obține o cantitate mai mare de N_2 .

Dezvoltările date mai sus ni pun în posibilitatea de a dezlega și probleme mai complicate. Considerăm întâi cazul când hidroliza unei sări este împinsă așa de departe, încât rezultă o componentă insolubilă. Aceasta din urmă se separă și licoarea se tulbură. Așa este cazul sărurilor ferice, care separă $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ori al silicaților, cari separă acid silicic. Adăogînd acid la soluțiile sărurilor ferice, hidroliza nu mai are loc; tot așa, printr-o bază se împiedică hidroliza silicaților. Adăogînd CH_3COONa la o soluție acidă de FeCl_3 , concentrarea ionilor de H este așa de scăzută, încât hidroliza poate separa din nou $\text{Fe}(\text{OH})_3$. De asemenea, îndepărtînd ionii de OH din stecla solubilă (soluție de silicat de Na în apă) prin adăogare de NH_4Cl , se separă acid silicic.

Tot așa se poate trata echilibrul dintre mai multe săruri solide și soluția lor saturată. Luăm SCNAg și ClAg solide și le scuturăm cu apă. Scuturînd SCNAg cu apă, sărei dizolvite i se poate aplica legea maselor

$$K[\text{SCNAg}] = [\text{SCN}^-][\text{Ag}^+] \quad (1)$$

Deoarece solubilitatea este foarte mică, în soluția aceasta extrem de diluată și în mol. gr. avem

$$[\text{SCN}^-] = [\text{Ag}^+] = L = \text{solubilitatea SCNAg}$$

Atunci (1) trece în

$$K[\text{SCNAg}] = L^2 \quad (2)$$

Tot așa scuturînd ClAg cu apă și notînd cu L_1 solubilitatea clorurei de Ag , vom avea în mol. gr.

$$K_1[\text{ClAg}] = [\text{Cl}^-][\text{Ag}^+] = L_1^2 \quad (3)$$

Se înțelege că $L = [\text{Ag}^+]$ la SCNAg este deosebit de $L_1 = [\text{Ag}^+]$ la ClAg . Să scuturăm cu apă acum ambele substanțe; ambele trec în soluție, dar deoarece au un ion comun, solubilitățile vor fi scăzute; în echilibru însă se păstrează

¹ Nernst, pag. 620.

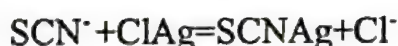
productele ionilor; în soluție avem acum ioni de clor de concentrare c_{Cl} , ioni de SCN de concentrare c_{SCN} și ioni de Ag de concentrare c_{Ag} . Avem valoarea produselor ionilor

$$\begin{aligned} c_{SCN}c_{Ag} &= [SCN^-][Ag^+] = L^2 \\ c_{Cl}c_{Ag} &= [Cl^-][Ag^+] = L_1^2 \end{aligned} \quad (4)$$

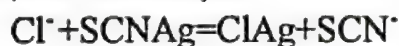
De aici avem

$$\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} = \frac{L^2}{L_1^2} \quad (5)$$

Concentrările ionilor SCN și Cl se găsesc în soluție în raport constant, care se poate calcula din cunoașterea solubilităților, prin raportul acestora la pătrat, cum arată (5). Dacă la soluție adăogăm ioni de SCN sub formă de SCNK, ori SCNNH₄ etc., pentru ca raportul să rămână constant, aceste substanțe lucrează asupra ClAg solide și dau ioni de Cl conform reacției



Reacția are loc pînă cînd se restabilește raportul constant din (5). Invers, dacă adăogăm în soluție cloruri, are loc reacția



În felul acesta putem conduce reacția ori într'o direcție, ori în alta. Legea găsită se aplică la cazul dizolvirii CO₃Ba și SO₄Ba în apă; apoi la cazul ClAg și IAg, Ag₂O și ClAg¹. Interesante studii în această privință a făcut dl. Radu Cernătescu² la SAg₂, SCd și ZnS.

Electrolitele puternic disociate

Legea lui Ostwald nu se aplică electrolitelor puternic disociate.
Expresiunea

¹ Nernst, pag. 616 (1921).

² Bulletin de la Section Scientifique de l'Academie Roumaine, VIII-ième année no. 3-4, pag. 43 (1923).

$$\frac{\alpha^2 \eta}{1 - \alpha}$$

în loc să fie constantă și independentă de η , crește cu concentrarea η . În legătură cu acest fapt, avem încă de înregistrat următoarele:

1. Influențarea solubilității unui electrolit binar prin altul cu un ion comun este mai mică decât cea calculată; sau invers, determinînd gradul de disociere al unui electrolit, din scoborîrea solubilității unui electrolit binar cu ion comun, se obțin pentru α numere ceva mai mici decât cele calculate din scoborîrea punctului de congelare sau prin metoda λ/λ_∞ .

2. Săruri analog constituite, de exemplu binare, arată în concentrații egale aproape același grad de disociere, fapt neexplicabil, deoarece ne așteptăm ca echilibrul să varieze cu natura substanței. Din această cauză, în repetate rînduri s'a exprimat părerea că de fapt electrolitele puternice sînt total disociate și că o dare îndărăt a disocierii așa cum se determină prin presiunea osmotică, ori prin metoda conductibilității electrice, este numai aparentă. De altfel, datele obținute pe cele două căi prezintă oarecari diferențe. Milner a calculat că, dacă admitem electrolitul complet disociat, presiunea osmotică a lui nu crește proporțional cu concentrarea, ci mai încet. P. Hertz a arătat că și conductibilitatea ar crește mai încet, cu concentrarea, în acest caz. Plecînd de la aceste date, Bjerrum admite că gradul de disociere al electrolitelor puternice nu s'ar mai putea calcula prin metodele date de Arrhenius.

3. O serie de lucrări¹ făcute cu neelectrolite arată că, dacă dizolvim două neelectrolite² A și B într'un dizolvant, în genere ele nu se supun legii lui Dalton. În special cînd A și B nu se dizolvă unul în altul, presiunea osmotică totală a lor e mai mare decât suma presiunilor osmotice parțiale. Ele se influențează deci reciproc, în sensul că-și cresc concentrările. Acest fenomen se poate repeta la electrolitele puternic disociate, unde avem de-a face cu 3 feluri de molecule, cei doi ioni și molecule nedisociate. Ar rezulta atunci că

¹ Vezi pag. 242 (*n. a.*), corespunzând paginilor 265-266 în ediția nouă (*n. ed.*).

² P. Bogdan, *Annales Scientifiques de l'Université de Jassy*, tom III, pag. 35; Radu Cernătescu, *Teză*, *Annales Scientifiques de l'Université de Jassy*, tom X, pag. 250 (1920).

presiunea osmotică a soluțiilor de electrolit n'ar fi o măsură¹ a numărului real de molecule, ci ar da o concentrare mai mare. În calcul, acest plus de concentrare se atribue ionilor, calculându-se astfel o concentrare mai mare a lor.

4. În ultimul timp J. Chandra Ghosh a reluat chestiunea, dîndu-i o formulare matematică. Nu putem spune însă că chestiunea este definitiv rezolvită².

¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 581.

² Nernst, pag. 613.

VIII

INFLUENȚA MASELOR.

STUDII DE DINAMICĂ CHIMICĂ

În introducerea la studiul chimiei fizicale¹, am arătat ideile lui Bergmann relativ la afinitatea chimică, adică “puterea, de natură necunoscută, care hotărăște o reacție chimică”. Am descris apoi în detaliu concepția lui Berthollet, după care reacția chimică este influențată de cantitatea de substanțe cari iau parte la reacția chimică, așa încît o reacție poate fi condusă prin acțiunea aceasta a maselor fie într’o direcție, fie în alta. Berthollet, pentru prima dată, vorbește de echilibre chimice și arată că se pot întîmpla reacții chimice complete, în sensul vederilor lui Bergmann, numai cînd una din componente se disface din reacțiune, fie sub formă de gaz ori de corp solid și că în acest caz de multe ori reacțiunea poate să se facă contrar direcției afinității celei mai mari. În sfîrșit, arătăm² la ce concepție nouă ne silește legea de distribuire a reperiunilor la gazuri (Maxwell), anume: reacțiile nu-s niciodată complete, ci rămîne totdeauna un rest de substanță în echilibru chimic cu celelalte. Stările obicinuite ale corpurilor gazoase sînt acelea de echilibru și anume de echilibru dinamic.

În 1850, Wilhelmy studiază condițiile în cari se face invertirea zahărului, studii continuate de un mare număr de cercetători: Löwenthal și Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884) etc. Invertirea zahărului este o reacție chimică care se face numai într’o direcție: o moleculă de zaharoză, în soluție apoasă diluată, se transformă într’un amestec de dextroză și levuloză, fără ca acestea din urmă să se combine la rîndul lor pentru a da zaharoza. Cantitatea de apă care ia parte la reacție conform formulei

¹ *Teoria cinetică*, pag. 20 (1921).

² La pag. 134 și următoarele (*n. a.*); în ediția prezentă, pag. 157 și următoarele (*n. ed.*).

VIII

INFLUENȚA MASELOR.

STUDII DE DINAMICĂ CHIMICĂ

În introducerea la studiul chimiei fizicale¹, am arătat ideile lui Bergmann relativ la afinitatea chimică, adică “puterea, de natură necunoscută, care hotărăște o reacție chimică”. Am descris apoi în detaliu concepția lui Berthollet, după care reacția chimică este influențată de cantitatea de substanțe cari iau parte la reacția chimică, așa încît o reacție poate fi condusă prin acțiunea aceasta a maselor fie într’o direcție, fie în alta. Berthollet, pentru prima dată, vorbește de echilibre chimice și arată că se pot întîmpla reacții chimice complete, în sensul vederilor lui Bergmann, numai cînd una din componente se disface din reacțiune, fie sub formă de gaz ori de corp solid și că în acest caz de multe ori reacțiunea poate să se facă contrar direcției afinității celei mai mari. În sfîrșit, arătăm² la ce concepție nouă ne silește legea de distribuire a reperiunilor la gazuri (Maxwell), anume: reacțiile nu-s niciodată complete, ci rămîne totdeauna un rest de substanță în echilibru chimic cu celelalte. Stările obicinuite ale corpurilor gazoase sînt acelea de echilibru și anume de echilibru dinamic.

În 1850, Wilhelmy studiază condițiile în cari se face invertirea zahărului, studii continuate de un mare număr de cercetători: Löwenthal și Lenssen (1862), Fleury (1876), Ostwald (1884) etc. Invertirea zahărului este o reacție chimică care se face numai într’o direcție: o moleculă de zaharoză, în soluție apoasă diluată, se transformă într’un amestec de dextroză și levuloză, fără ca acestea din urmă să se combine la rîndul lor pentru a da zaharoza. Cantitatea de apă care ia parte la reacție conform formulei

¹ *Teoria cinetică*, pag. 20 (1921).

² La pag. 134 și următoarele (*n. a.*); în ediția prezentă, pag. 157 și următoarele (*n. ed.*).



este așa de mică, încît se poate admite că concentrarea apei n'a suferit nici o schimbare și că s'a transformat așa numai o moleculă de zaharoză. Asemenea reacții se numesc monomoleculare. Dacă numim cu a concentrarea inițială a zaharozei și dacă x însemnă cantitatea transformată în timpul t , Wilhelmy a arătat că inversiunea se face conform formulei

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k = \text{constantă}$$

Reacția poate fi urmărită cu ajutorul polarimetrului¹.

În 1865, Harcourt și Esson arată că permanganatul de potasiu într'un mare exces de acid oxalic e redus tot după formula logaritmică de mai sus. În 1867, Hautefeuille studiază formarea de HI din H_2 și I_2 , conform reacției

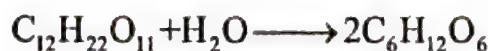


reacție care nu e totală, ci ajunge la un echilibru chimic. În stare lichidă, Berthelot și Péan de St. Gilles urmăresc esterificarea acidului acetic cu alcool etilic (1862, 1863) și constată niște relațiuni foarte complicate.

Dezvoltînd ideile lui Berthollet, doi chimiști norvegieni, Guldberg și Waage, reușesc în 1867 să fixeze într'o lege simplă acțiunea maselor și să considere dintr'un punct de vedere unitar fenomenele citate mai sus, în aparență fără legătură între dînsese². Studiile reacțiunilor cari se fac numai într'o direcție, cum e cazul invertirii zahărului, se zic studii de dinamică chimică. Cînd studiem substanțele în echilibru chimic, avem de-a face cu probleme de statică chimică. Vom urmări acum problemele de dinamică chimică.

Reacții monomoleculare

Se transformă o singură moleculă. Exemple tipice avem în invertirea zahărului și saponificarea acetatului de metil ori etil. Ambele reacții se urmăresc ușor în soluții apoase diluate, în prezența acizilor. Reacțiile chimice sînt



¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 627 (1921).

² Ideile lor se găsesc cuprinse în publicația *Etudes sur les affinités chimiques*, apărută în 1876, în Christiania.



Cantitatea de apă care intră în joc este așa de mică, încît se poate admite că concentrarea apei rămîne constantă în tot timpul reacției.

Cantitatea de substanță care se transformă pe secundă se numește reperiune de reacție. Acțiunea maselor o exprimă Guldberg și Waage, admițînd că această reperiune de reacție la un moment dat este proporțională cu cantitatea de substanță prezentă în acel moment. Dacă a mol. gr. e cantitatea de substanță la începutul reacțiunii și dacă după t secunde s'au transformat x mol. gr., se mai găsesc la timpul t prezente $a - x$ mol. gr. Legea fundamentală a maselor se exprimă scriind

$$\text{reperiunea de reacție} = \frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (1)$$

unde k e o constantă, numită coeficientul reperiunii de reacție. Expresiunea (1) alcătuește ecuația diferențială a fenomenului și integrarea ei conduce la

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} = k \quad (2)$$

Wilhelmy a arătat (1850) că invertirea zahărului se face după formula (2).

Ostwald, printr-o serie de studii, a arătat în 1883 că și saponificarea acetatilor de metil ori etil urmează aceleași legi. Dacă notăm cu θ timpul cînd $x = a/2$, avem

$$k = \frac{1}{\theta} \log 2$$

adică θ e independent de concentrarea inițială a . Exemple de reacții monomoleculare mai avem



punînd în contact S lichid cu o cantitate de hidrogen. În acest caz, concentrarea S este constantă (Bodenstein). Tot așa, avem discompunerea acidului dibromsuccinic, în acid brommaleic și HBr; apoi acidul CClHCOOH în acid glicolic și HCl etc.

Reacții bimoleculare

O reacțiune tipică de felul acesta avem în saponificarea acetatului de metil sau etil în soluție apoasă de NaOH



Dacă cantitățile inițiale de acetat a și de NaOH, b , nu sînt echivalente, aplicarea legii maselor conduce la ecuația diferențială

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (3)$$

k e coeficientul reperiunii de reacție și reprezintă reperiunea de reacție pentru $a-x=b-x=1$. Pentru integrare trecem (3) în

$$\frac{1}{a-b} \left(\frac{dx}{b-x} - \frac{dx}{a-x} \right) = k dt \quad (4)$$

și observînd că pentru $t = 0$ avem $x = 0$, obținem

$$k = \frac{1}{(a-b)t} \log \frac{(a-x)b}{(b-x)a} \quad (5)$$

Dacă însă concentrațiile inițiale erau egale, $a = b$, aveam de integrat

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (6)$$

ceea ce dă

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a} \quad (7)$$

Cazurile acestea au fost cercetate de Warder, Van't Hoff, Reicher, Ostwald, Arrhenius, Spohr etc. În (5) dacă facem $x = a/2$, obținem

$$k = \frac{1}{(a-b)\theta} \log \frac{b}{2b-a}$$

adică θ variază cu concentrația inițială a . Tot așa, făcînd $x = a/2$ în (7), avem

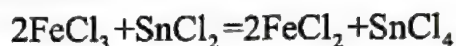
$$k = \frac{1}{\theta} \frac{1}{a}$$

adică θ e invers proporțional cu a .

Se vede că timpul θ , trebuitor ca să se transforme o jumătate din cantitatea a de la început, este independent de a , în cazul reacției monomoleculare și atîrnă de a în cazul reacției bimoleculare. Van't Hoff a arătat că, determinînd așa θ , avem la îndămină mijlocul de a hotărî dacă o reacție este mono ori bimoleculară.

Reacții trimoleculare

Noyes a cercetat cazul



Pentru cazul concentrațiilor inițiale egale, avem

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$$

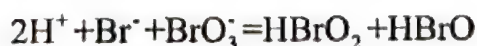
care integrată conduce la

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2}$$

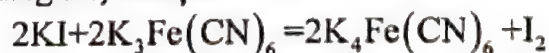
pentru cazul cînd $x = 0$ la $t = 0$. Tot așa, reducerea KClO_3 cu FeCl_2 în soluție acidă e tot trimoleculară, sau reducerea sărurilor de Ag cu formiat de Na^1 .

După Van't Hoff, existența reacțiilor monomoleculare în sistem de gaze este o dovadă că nu toate moleculele au aceeași forță vie, ceea ce e în acord cu vederile lui Maxwell. Dacă toate moleculele ar avea aceeași forță vie, ar trebui să se discompună toate deodată.

După Iudson și Walker, reacția dintre HBr și BrO_3H ar fi quadrimoleculară

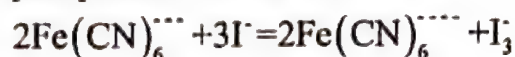


După Donnan și Rossignol, reacția

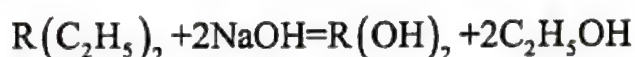


¹ Nernst, *Theoretische Chemie*, pag. 639 (1921).

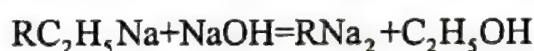
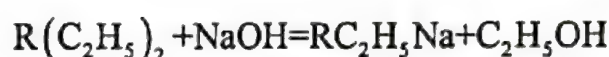
în soluții neutre, ar fi quinquimoleculară, redată de¹



În genere, reacțiile de ordin mai înalt sînt rare, lucru explicabil din punct de vedere cinetic, căci probabilitatea de ciocnire a mai multor molecule în același timp este cu atît mai mică, cu cît numărul de molecule este mai mare. Din această cauză, multe reacții cari ar trebui să fie polimoleculare se fac uneori gradat, prin reacții intermediare. Knoblauch citează cazul esterilor acizilor bibazici. Ne-am aștepta să avem saponificarea cu NaOH după reacția



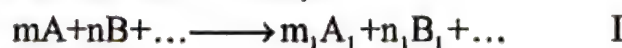
adică o reacție trimoleculară; R este radicalul acidului bibazic. Se constată însă că saponificarea se face treptat, prin două reacții bimoleculare



Urmărind deci mersul reacțiilor din punct de vedere dinamic, putem să ni dăm samă de mecanismul reacțiunii. Studiul stării de echilibru nu poate să ni dea indicații asupra mecanismului unei reacții, deoarece starea de echilibru este aceeași, ori pe ce drum am ajunge la dînsa și formulele stării de echilibru sînt independente de drumul pe care am atins acest echilibru².

Echilibre chimice

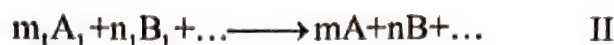
Problemele de dinamică chimică cercetate mai sus ni pun în măsură de a înțelege dezvoltările celor doi norvegieni, Guldberg și Waage, în cazul echilibrelor chimice. Se ajunge la un echilibru chimic cînd substanțele A_1, B_1, \dots rezultate din transformarea lui A, B, \dots lucrează la rîndul lor unele asupra altora și trec în A_1, B_1, \dots ; reacției



¹ Nernst, pag. 640.

² H. Wigner, *Précis de chimie physique*, pag. 325 (1924); de asemenea, Nernst, pag. 643.

îi corespunde reacția inversă



În *Teoria cinetică* am arătat în detaliu că dacă reacția I se face cu replegiunea de reacție

$$v_1 = k_1 a^m b^n$$

cea de-a doua are loc cu replegiunea de reacție

$$v_2 = k_2 a_1^{m_1} b_1^{n_1}$$

și că echilibrul are loc cînd $v_1 = v_2$. Atunci din

$$k_1 a^m b^n = k_2 a_1^{m_1} b_1^{n_1}$$

scoatem

$$\frac{a_1^{m_1} b_1^{n_1}}{a^m b^n} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Dar aceasta este izoterma de reacție pe care am demonstrat-o și pe cale termodinamică. Echilibrul chimic este deci un echilibru dinamic și el poate fi atins fie că plecăm de la corpurile A și B, fie că plecăm de la A_1 și B_1 .

Ca exemple, avem echilibrul între gazuri, H_2 , I_2 și HI , cercetat de Hautefeuille, Lemoine și acum în urmă de Bodenstein. Tot aici intră cazurile de disociație, cari conduc la echilibre chimice



etc. pe care le-am considerat mai înainte¹.

Corpuri lichide

Vederile teoretice ale lui Guldberg și Waage îmbrășază și starea lichidă. Legile cari reprezintă replegiunea de reacție și echilibrele chimice arătate mai sus se găsesc confirmate în cazul invertirii zahărului, a

¹ Pag. 229 (*n. a.*), corespunzând pag. 253 în ediția noastră (*n. ed.*).

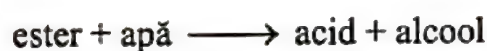
saponificării esterilor etc. Dacă se amestecă o mol. gr. de alcool cu una de acid acetic, se poate urmări prin titrare mersul reacției cu timpul. La un moment dat avem în prezență două reacții:



cu replegiunea de reacție

$$v_1 = k(1-x)^2$$

și reacția inversă



cu replegiunea de reacție

$$v_2 = k'x^2$$

x fiind fracția de mol. gr. transformată în timpul t . Atunci, la acest timp, esterificarea se face cu replegiunea

$$v = v_1 - v_2 = k(1-x)^2 - k'x^2 = \frac{dx}{dt}$$

Notînd $\frac{k}{k'} = 4$, cum se vede din cazul particular al echilibrului, integrarea expresiunii de mai sus conduce la

$$\frac{3}{4}(k - k') = \frac{1}{t} \log \frac{2-x}{2-3x}$$

relație care ni permite să calculăm cantitatea de acid ori alcool esterificate în timpul t . Dăm aici cîteva date din lucrările lui Berthelot și Péan de St. Gilles cu valorile lui x observate de dîșii, precum și acelea calculate cu ajutorul formulei de mai sus.

t zile	x obs.	x calc.
0	0,000	0,000
10	0,087	0,054
19	0,121	0,098

41	0,200	0,190
64	0,250	0,267
103	0,345	0,365
167	0,474	0,472
190	0,496	0,499
∞	0,677	0,667

Cum se vede, considerațiile acestea ale lui Guldberg și Waage ajung să explice problemele de dinamică chimică. Vom studia acum câteva probleme în legătură cu dezvoltările de mai sus, relative la dinamica chimică.

Tautomerie

Un interesant caz de echilibru la substanțele lichide este acel al substanțelor tautomere. Aparent avem în fața noastră o singură substanță, care poate însă reacționa chimicește în sensul a două formule structurale. Așa avem un singur acid cianhidric, din care putem obține însă două serii de compuși, cunoscuți sub numele de

nitril $\text{N} \equiv \text{C}-\text{CH}_3$

izonitril $\text{C} \equiv \text{N}-\text{CH}_3$ sau $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_3$

Ar trebui să existe deci și două feluri de molecule de acid cianhidric

$\text{N} \equiv \text{CH}$ și $\text{C} \equiv \text{NH}$ sau $\text{C}=\text{NH}$.

După ideile actuale, în acidul cianhidric lichid am avea un amestec de molecule NCH și CNH , în echilibru. La temperatura ordinară, aceste două feluri de substanțe se transformă una în alta cu repegiune așa de mare, încât o separare a lor ar fi imposibilă. Să admitem că ar exista un dizolvant numai pentru moleculele NCH . Punând acidul cianhidric în contact cu acest dizolvant, o parte din moleculele NCH s'ar separa din amestec prin dizolvire. Echilibrul între NCH și CNH rămase ar fi stricat și molecule CNH ar trece în NCH , cari s'ar dizolvi din nou și așa toată substanța s'ar dizolvi, ca și cum ar fi alcătuită numai din molecule NCH . Același lucru s'ar întâmpla dacă am avea un dizolvant numai pentru CNH ; moleculele NCH ar trece acum în CNH . Considerentele de mai sus se pot repeta, dacă am admite că atacăm

amestecul de NCH și CNH cu un reactiv, care ar lucra chimicește numai asupra unei categorii de molecule; toată substanța ar reacționa în sensul unei singure formule. Deoarece temperatura scoboară replegiunea de reacție, se vede că în scoborîrea de temperatură am avea un mijloc de a ușura separarea celor două forme tautomere.

În unele cazuri s'a reușit a se prepara ambele forme tautomere, separat și a le urmări transformarea uneia în alta. Claisen a urmărit aceasta la tribenzoilmetan; Wislicenus la formele enol și keto ale esterilor acidului formilfenilacetic. Cele două forme, enol și keto, se deosebesc nu numai prin punctele de topire, ci și prin proprietățile chimice: forma enol are proprietăți acide, cea keto este neutră. Forma enol se colorează cu FeCl_3 . Transformarea unei forme în cealaltă a putut fi așa ușor urmărită și Wislicenus a stabilit că replegiunea de transformare atîrnă de mediul dizolvant: are valoarea cea mai mare în alcool metilic, apoi scade la alcool etilic spre a deveni și mai mică în eter, apoi cloroform și benzol.

Hantsch a studiat fenomenul la cele două forme tautomere



cu ajutorul conductibilității electrice. În urma acestor studii și a altora, tautomeria apare ca un echilibru de substanțe izomere, cari se transformă unele în altele cu replegiuni foarte mari¹.

Variația replegiunii de reacție cu temperatura

În capitolul precedent am văzut că constanta K a izotermei de reacție se găsește în strînsă relație cu coeficienții k_1 și k_2 , ai celor două replegiuni ale reacțiunilor egale și contrare cari hotărăsc echilibrul chimic și anume

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Atunci

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{d \log k_1}{dT} - \frac{d \log k_2}{dT}$$

¹ Nernst, pag. 651 (1921).

Am văzut însă că

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

În cazul când Q variază puțin cu temperatura, putem pune $Q = C' - C$ unde C' și C sînt două constante așa că

$$\frac{Q}{RT^2} = \frac{C' - C}{RT^2} = \frac{d \log k_1}{dT} - \frac{d \log k_2}{dT}$$

Relațiunea aceasta trece ușor în

$$\frac{d \log k_1}{dT} - \frac{C'}{T^2} = \frac{d \log k_2}{dT} - \frac{C}{T^2} = f(T)$$

De aici în genere

$$\frac{d \log k_2}{dT} = f(T) + \frac{C}{T^2}$$

de unde, prin integrare, avem

$$\log k_2 = -\frac{C}{T} + \int f(T) dt + D$$

D fiind constanta de integrare. Notînd

$$\int f(T) dt + D = L = \text{funcție de } T$$

obținem

$$\log k_2 = L - \frac{C}{T}$$

Van't Hoff a examinat cîteva cazuri în cari $L = 0$, pe cînd Arrhenius găsește pentru unele reacții $L = \text{constantă}$. Vezi în Vigneron formulele lui Warden și Harcourt și, de asemenea, lucrarea lui Ernst Cohen¹.

În genere replegiunea de reacție crește cam de 2-4 ori pentru 10° creștere de temperatură. La 509°, Bodenstein a observat că încălzind 50 de minute un amestec de două volume H_2 și unul de O_2 , se transformă în apă 0,15 din volumul amestecului. Admițînd că pentru fiecare 10° creștere de temperatură replegiunea devine de două ori mai mare, se vede că la 509 - 10 =

¹ *Vorträge für Aerzte*, pag. 37 (1901).

499° va trebui să încălzim 2x50 minute, pentru ca să se formeze aceeași cantitate de apă; la 489°, vor trebui 2²x50 minute și la 9° vor trebui

$$2^{\frac{509-9}{10}} \cdot 50 = 2^{50} \cdot 50 \text{ minute}$$

pentru ca dintr'un amestec explozibil de 2H₂ și O₂ să se transforme în apă fracția 0,15 din volum. Acest timp se cifrează la 1,06·10¹¹ ani. Transformarea în apă a unui amestec de două volume H₂ și unul de O₂ se face deci la temperatura ordinară extraordinar de încet.

Fenomene de cataliză

Ca să poată urmări invertirea zahărului, Wilhelmy îi adăoga acizi; numai în cazul acesta avea reperiuni de reacție apreciabile. Cantitatea de acid adăogată rămîne neschimbată în tot timpul reacției; reperiunea de reacție este însă cu atît mai mare, cu cît cantitatea de acid este mai mare. Aparent, acidul nu ia parte la reacție. Se știe că Berzelius a observat fenomene de felul acesta la discompunerea apei oxigenate cu pulbere de MnO₂ ori platină fin divizată; el a introdus cuvîntul cataliză pentru denumirea lor.

Fenomenele acestea fiind foarte importante pentru chimie, le vom examina mai de aproape, în chip sistematic. Acizii, cari fac să crească reperiunea de invertire a zahărului, sînt catalizatori. Această acțiune comună a acizilor trebuie atribuită la partea care se găsește în compoziția tuturor acizilor. Această parte comună tuturor acizilor este ionul de H, așa încît acțiunea catalizatoare a acizilor se reduce la acțiunea catalitică a ionilor de H. Vom studia în cele ce urmează cîteva din aceste acțiuni catalitice, căutînd să stabilim legile lor. Vom urma expunerea din Nernst.

Cataliza cu ionii de H. Invertirea zahărului

Arrhenius a reușit să considere dintr'un punct de vedere unitar bogatul material de fapte experimentale care se raportează la invertirea zahărului în prezența acizilor. Metoda dezvoltată aici va face cu puțință înțelegerea și a altor fenomene analoge. Experimental s'au constatat următoarele:

1. Reperiunea de invertire este cu atît mai mare, cu cît acidul este mai concentrat.
2. Între reperiunea de invertire și concentrarea acizilor nu este proporționalitate. La acizii tari crește reperiunea de invertire mai răpede decît concentrarea acizilor și la cei slabi mai încet.

3. Acizii minerali tari lucrează aproape egal, pe cînd acizii organici, cum ar fi cei grași, exercită o acțiune cu mult mai slabă. Acest lucru se vede din următoarea tabelă dată de Ostwald pentru 25°. Tabela dă coeficienții reperiunii de reacție pentru concentrarea acizilor 0,5 n. Coeficientul reperiunii de invertire a acidului HCl a fost luat ca unitate.

HCl	1,000	CCl ₃ COOH	0,7540
HNO ₃	1,000	CHCl ₂ COOH	0,2710
ClO ₃ H	1,035	CH ₂ ClCOOH	0,0484
H ₂ SO ₄	0,536	HCOOH	0,0153
C ₆ H ₅ SO ₂ OH	1,044	CH ₃ COOH	0,0040

4. Sărurile neutre exercită o influență deosebită. Adăogînd la soluția acidă o cantitate echivalentă de sare de K a acidului, se constată la acizii tari o creștere de 10% a reperiunii de invertire, pe cînd la cei mai slabi decît acidul trichloracetic are loc o scoborîre a reperiunii de invertire. La acidul acetic, adăogarea sării neutre în cantitate echivalentă reduce reperiunea de invertire la valoarea 1/40 a reperiunii inițiale.

Neelectrolitele în cantitate mică nu exercitează o influență însemnată. Pentru explicarea faptelor constatate, Arrhenius atribue acțiunea catalitică ionilor de H. După legea maselor, ar trebui ca coeficientul reperiunii de reacție să fie proporțional cu concentrarea ionilor de H. Această presupunere este confirmată de faptul că ordinea în cari lucrează acizii este aceea a disociației lor electrolitice, ceea ce se vede din tabela de mai sus. Din contra, creșterea reperiunii de invertire nu se face la același acid proporțional cu concentrarea ionilor de H. O soluție 0,5 n de HCl dă o reperiune de invertire de 6 ori mai mare decît a unei soluții 0,1 n, deși concentrarea ionilor de H este numai de 4,64 ori mai mare.

Arrhenius admite că, pe lîngă acțiunea specifică a ionilor de H, avem și o acțiune deosebită a celorlalți ioni prezenți în soluție, care ridică acțiunea catalitică a ionilor de H. Această acțiune se verifică prin cele relatate la nr. 4 mai sus, relativ la influența sărurilor neutre. La acizii tari, în conformitate cu acest mod de interpretare, crește concentrarea anionului, care ridică în acest

mod acțiunea ionilor de H. Rămîne de văzut dacă aceasta este interpretarea definitivă a fenomenului.

Acțiunea principală se exercitează în orice caz de ionii de H și de aceea cu ajutorul determinării reperiunii de invertire putem afla concentrarea ionilor de H. La acizii slabi, adăogarea sării acidului dă îndărăt gradul de disociere și deci dispunem de un mijloc de a scoborî după voie concentrarea ionilor de H. După legea maselor se poate calcula numeric darea îndărăt a disociației acizilor și Arrhenius, ținînd samă de acțiunea secundară a celorlalți ioni, a arătat că acțiunea de invertire are loc aproape cantitativ. Se pare că la acizii tari acțiunea celorlalți ioni este cu mult mai puternică decît darea îndărăt a disociației acidului prin sarea lui și de aceea acolo observăm în definitiv o creștere a reperiunii de reacție, în urma adăogării sării neutre.

Palmaer a arătat că în soluții foarte diluate, în cari acțiunea sărurilor neutre este anihilată, creșterea reperiunii de invertire se face proporțional cu cantitatea ionilor de H. S'a mai constatat că coeficientul reperiunii de invertire a zahărului crește cu concentrarea acestuia, deși teoretic trebuie să fie independent de concentrarea zahărului, întrucît reacția e monomoleculară.

Saponificarea esterilor

În soluții apoase diluate, aceasta se face extraordinar de încet la temperatura ordinară. Cum am arătat, reacția este monomoleculară. Reperiunea de reacție e influențată de acizi. Ostwald, care a studiat cataliza prin acizi a saponificării esterilor, a ajuns la următoarele rezultate :

1. Reperiunea de reacție este în fiecare moment proporțională cu cantitatea de ester, așa cum prevede teoria lui Guldberg și Waage.
2. Acțiunea catalitică a acizilor atîrnă de ionul H și coeficientul reperiunii de reacție este proporțional cu concentrarea ionilor de H.
3. Sărurile neutre ridică acțiunea catalitică a ionilor de H. Putem determina atunci concentrarea ionilor de H din măsura reperiunii de reacție.

Walker s'a servit de metoda aceasta pentru a determina gradul de hidroliză a sărurilor¹.

În afară de aceste acțiuni catalitice prin ionii de H, avem de notat și

¹ Pag. 267 (n. a.), corespunzând pag. 291 din ediția noastră (n. ed.).

dedublarea salicinei prin acizi, în dextroză și saligenin. Mai amintim acțiunea catalitică a ionilor de H față de esterii alcoolilor terțiari, cari se disfac în acid și hidrocarbură¹.

Saponificarea prin baze

Am văzut că în acest caz avem în fața noastră o reacție bimoleculară. Reicher a calculat coeficienții reperiunii de reacție și a găsit la 9,4°

k		k	
2,307	NaOH	2,204	Sr(OH) ₂
2,298	KOH	2,144	Barită
2,285	Ca(OH) ₂	0,011	Amoniac

El mai găsește că acest coeficient k variază cu natura alcoolului din ester pentru același acid și cu natura acidului esterului, pentru același alcool. Se constată că bazele tari prezintă același k și că valoarea lui k scade, când numărul atomilor din ester crește. Așa la 9,4° saponificarea cu NaOH dă următoarele valori ale lui k :

	k		k
acetat de metil	3,204	acetat de izobutil	1,618
acetat de etil	2,307	acetat de izoamil	1,645
acetat de propil	1,920	izobutirat de etil	1,731
acetat de etil	3,204	izovalerianat de etil	0,614
propionat de etil	2,816	benzoat de etil	0,830
butirat de etil	1,702		

Acidul din ester exercitează o influență mai mare asupra lui k , decât alcoolul. Ostwald a cercetat în detaliu influența naturii bazei și cu ocazia aceasta a făcut constatarea că valoarea lui k , la bazele slabe, variază cu timpul. Așa la saponificarea acetatului de etil cu amoniacul, găsește următoarele valori ale lui k la timpurile t

¹ Pag. 233 (*n. a.*), corespunzând pag. 257 din ediția prezentă (*n. ed.*).

t	k
0	-
60	1,64
240	1,04
1470	0,484

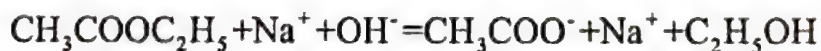
Acetatul de amoniu format în reacție lucrează micșorând valoarea lui k . Dacă adaogă de la început un număr de echiv. gr. de acetat de amoniu egal celui al amoniacului întrebuințat, găsește

t	k
0	-
994	0,138
6874	0,120
15404	0,119

Valoarea lui k e mai constantă, dar mai mică mult decât în cazul de mai sus. Observațiile acestea fură confirmate curînd după aceasta, de lucrările experimentale ale lui Arrhenius, care găsi că

1. în cazul bazelor tari, acțiunea sărurilor neutre (corespunzătoare bazelor) este neglijabilă;
2. sărurile de amoniu scoboară puternic valorile lui k , datorită saponificării esterului prin amoniac.

Teoretic, putem prevedea următoarele: saponificarea prin baze se face după formula



ceea ce arată că kationul bazei nu joacă nici un rol; din contra, concentrarea ionilor de OH joacă un rol hotărîtor și de aceea bazele slabe prezintă o valoare mai mică a lui k , iar bazele tot una de tari prezintă pentru k aceleași valori.

La saponificare trebuie deci să ținem samă în formule de starea de disociare, fie a acidului, fie a bazei. La saponificarea prin acizi avem

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \eta k (A - x) = k_1 (A - x)$$

unde α e gradul de disociare și η concentrarea acidului. Se vede că integrarea conduce la

$$k_1 = \alpha \eta k = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

ceea ce arată că valorile lui k_1 sînt funcție de $\alpha \eta$. La saponificarea prin baze, avem în genere

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x) \alpha (B - x)$$

căci din bază lucrează numai oxidrilul disociat, $\alpha(B-x)$. Cînd baza e puternică și sarea rezultată e puternic disociată, avem fenomenul de izohidrie și α rămîne constant.

Cînd baza e slabă, sarea formată este total disociată și dă îndărăt puternic gradul de disociare a bazei. Arrhenius a reușit chiar să calculeze coeficientul k la amoniac, plecînd de la datele pentru KOH¹. El admite numai influența ionului de OH și se vede atunci că determinarea repegiiunii de saponificare alcătuiește o minunată metodă pentru determinarea concentrațiilor ionilor de OH. De metoda aceasta s'a servit Shields², pentru determinarea hidrolizei sărurilor acizilor cu bazele tari.

Sub influența ionilor de OH, acetona se condensază în diacetonalcool, în soluție apoasă. Și această reacție poate fi utilizată la determinarea concentrării ionilor de OH. Vijs, urmărind cu ajutorul măsurării conductibilității electrice saponificarea acetatului de metil în apă distilată, a reușit să determine gradul de disociare al apei distilate,

$$C = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ la } 25^\circ$$

¹ Nernst, pag. 637.

² Pag. 268 (n. a.); în ediția noastră, pag. 291 (n. ed.).

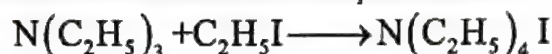
Influența mediului

Am văzut¹ că, la sisteme de gaze, echilibrul nu-i modificat prin adăugarea unui gaz străin indiferent. Asta înseamnă

1. ori că gazul indiferent nu are nici o acțiune asupra vreuneia din cele două reacții egale și contrare care hotărăsc echilibrul chimic;

2. ori le influențează în chip egal pe amândouă. Observația lui Cohen că descompunerea AsH_3 nu-i influențată prin adăugarea de H_2 se acordă cu prima ipoteză.

Menschutkin a studiat problema aceasta la soluții. El a urmărit variațiile reperiunii de reacție în diferite medii la reacția chimică



Un volum de amestec al acestor două substanțe era tratat cu un volum de 15 ori mai mare al unui dizolvant. Soluția obținută era încălzită la 100° un timp determinat, în tuburi de sticlă închise. Cantitatea de iodură quaternară formată era determinată prin titrare. Menschutkin a constatat că în 23 de medii dizolvante reacția mergea normal, ca reacțiile bimoleculare. Coeficientul reperiunii de reacție varia însă pentru fiecare mediu.

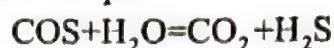
Dizolvant	k	Dizolvant	k
Hexan	0,000180	alcool metilic	0,0516
Heptan	0,000235	alcool etilic	0,0366
Xylol	0,00287	alcool alilic	0,0433
Benzol	0,00584	alcool benzilic	0,133
acetat de etil	0,0223	acetonă	0,0608
eter sulfuric	0,000757		

În capitolul acesta al influenței mediului intră de fapt și toate acțiunile catalitice descrise mai sus, în fază omogenă, acțiunea ionilor de H și a celor de OH, a sărurilor neutre etc.

Buchböck a studiat influența substanțelor străine asupra transformării

¹ Pag. 239 (*n. a.*); în ediția noastră, pag. 254 (*n. ed.*).

oxisulfurii de carbon dizolvite în apă



Studiile întreprinse în vederea stabilirii influenței mediului sînt relativ restrînse. Se constată că în stare de gaz replegiunea de reacție este în general extraordinar de mică. De multe ori, cînd replegiunea de reacție este mai mare, intervin acțiuni secundare. Așa amestecul explozibil de $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ este absorbit de păreții vaselor și acolo are loc principalmente reacția, care dă apă. Și mai mare e replegiunea de reacție a acestor gaze la suprafața platinei. După Stock și Bodenstein, discompunerea SbH_3 se face mai ales în pătura adsorbită la suprafața antimonului metalic.

Dacă căutăm să privim totalitatea faptelor, dintr'un punct de vedere general, vom fixa atențiunea asupra următoarelor considerații:

1. Deoarece în unele medii replegiunea unei reacții este mare, în altele mai mică, exprimăm acest lucru zicînd că mediul al doilea opune o rezistență chimică mai mare reacției, decît întîiul. Întrebuințînd acest mod de exprimare, se vede că rezistența chimică a mediului scade, cînd temperatura se ridică. După formulele date¹, replegiunea de reacție și deci și rezistența chimică la reacție sînt în strînsă legătură cu căldura de reacție. Așa am găsit că coeficientul replegiunii de reacție este la gaze,

$$k = e^{\frac{Q}{RT}} k_1 \sqrt{T}$$

sau formula logaritmică

$$\log k = \frac{1}{2} \log T + \log k_1 - \frac{Q}{RT}$$

Cu cît Q e mai mare, cu atît k este mai mic. Dar aceasta e legea lui Thomsen (1861) sau legea gradărilor.

2. Stările chimice sînt considerate azi ca stări de echilibru. Orice reacție chimică conduce la o asemenea stare de echilibru și atingerea acestei stări se face în chip aperiodic. Ar urma ca să se aplice atunci și schimbărilor chimice

¹ *Teoria cinetică*, pag. 146 și *Termodinamică*, pag. 301 (n. a.); în ediția prezentă, pag. 324-325 (n. ed.).

legea generală a mecanicii, când mișcarea se face printr'un mediu rezistent¹.

Am văzut că de la un moment dat mișcarea devine uniformă, de replegiune v și anume din momentul când puterea F devine egală cu rezistența av

$$F = av$$

Formula aceasta arată însemnătatea lui a . Pentru $v = 1$, avem $F = a$, adică a reprezintă puterea care ar da corpului replegiunea 1 prin mediul rezistent; a se numește rezistență de frecare. Formula de mai sus poate fi pusă sub forma

$$v = \frac{F}{a} = \frac{\text{Puterea}}{\text{Rezistența de frecare}}$$

O formulă analogă ar putea fi aplicată deci și reacțiilor chimice

$$\text{Replegiunea de reacție} = \frac{\text{Afinitate}}{\text{Rezistență chimică}}$$

Am văzut că afinitatea poate fi exprimată numeric; dacă am avea mijlocul de a determina în unități CGS și rezistența chimică, formula ar permite calcularea replegiunii de reacție.

3. După concepția lui Van't Hoff, măsurăm afinitatea chimică prin lucrarea mecanică A efectuată de sistem; dar această lucrare mecanică maximă este și ea dată de scăderea energiei libere, la procesele izoterme și reversibile. Întrebuințind notațiile de la pag. 143², avem

$$A = \text{afinitatea chimică} = F$$

Am văzut însă că variațiile lui F sînt independente de drum la procese izoterme și reversibile și atîrnă numai de starea inițială și finală.

Să considerăm acțiunile catalizatorilor în legătură cu dezvoltările de mai sus. Am văzut că, în genere, un catalizator influențază replegiunea unei reacții. Atunci putem duce un sistem dintr'o stare inițială A în alta B pe două căi:

¹ Teoria cinetică, pag. 54.

² În ediția de față, pag. 167 (n. ed.).

a. fără catalizator

b. cu catalizator.

După ce scoatem catalizatorul, cele două stări finale B sînt identice. Deoarece F e independent de drum la procesele izoterme și reversibile, urmează că afinitatea chimică nu poate fi influențată de catalizator. Dacă punem în legătură această concluzie cu formula

$$v = \text{repegiunea de reacție} = \frac{\text{Afinitate}}{\text{Rezistență chimică}},$$

se vede ușor la ce se reduce acțiunea unui catalizator: el influențează pe v , dar n'are acțiune asupra afinității; atunci un catalizator lucrează variind rezistența chimică a mediului. Catalizatorii cari măresc pe v se numesc pozitivi. Catalizatorii pozitivi scad rezistența mediului, cei negativi o măresc. Ostwald compară acțiunea catalizatorilor pozitivi cu unsoarele, cari scad la sistemele mecanice rezistențele pasive datorite frecărilor¹.

4. Am văzut însă² că la gazuri avem

$$A = RT \log K$$

Dacă un catalizator nu influențează pe A , el nu poate influența nici pe K = valoarea izotermei de reacțiune. Asta înseamnă însă că un catalizator nu influențează starea de echilibru, deoarece³ K e determinat de starea de echilibru. Concluzia aceasta teoretică e de fundamentală importanță. Deoarece un echilibru chimic e totdeauna de natură dinamică și deoarece un catalizator nu influențează echilibrul, se vede că în cazul cînd un asemenea catalizator ar crește repegiunea uneia din reacțiile echilibrului dinamic, acel catalizator trebuie să influențeze în aceeași măsură și repegiunea reacției contrare.

Fapte experimentale

Vom trece în revistă cîteva fapte experimentale cari confirmă aceste concluzii, scoase cu ajutorul termodinamiceii. Așa Lemoine găsi că la 350° se disociază fracția 0,186 de acid iodhidric fără catalizator, pe cînd Hautefeuille

¹ Hollemann, *Anorganische Chemie*, pag. 34, 1908.

² Pag. 138 (n. a.); în ediția de față, pag. 162 (n. ed.).

³ Pag. 135-138 (n. a.); în ediția de față, pag. 159-163 (n. ed.).

găsi 0,19 în prezența platinei spongioase¹. O constatare identică o face Ditte la producerea de H_2Se în prezența ori absența pietrei ponce la 440° . Lemoine a mai găsit că acțiunea dintre H_2 și iod pentru producerea HI este favorizată de platină fin divizată; atunci acest catalizator va favoriza și discompunerea acidului HI, ceea ce experiența confirmă.

Atît combinarea HCl cu NH_3 , cît și disociarea $ClNH_4$ sînt catalizate de urme de vapori de apă (Baker). Dacă acizii lucrează ca niște catalizatori la saponificarea esterilor, aceiași acizi servesc la producerea esterilor din alcool și acid. Van't Hoff², comparînd acțiunea enzimelor din organisme cu a catalizatorilor, ajunge la concluzia că enzimele, cari favorizează discompunerea unor substanțe în anumite componente, ar trebui să favorizeze și sinteza acelor substanțe din aceste componente.

Reacțiile organice fiind mai complicate, de multe ori poate avea loc o altă reacție în locul celei așteptate. De exemplu, albuminoidele sub acțiunea tripsinei se descompun în combinații mai simple; ni așteptăm ca sub acțiunea tripsinei să putem sintetiza albuminoidele, din produsele de dedublare. Asemenea sinteze au și fost încercate de numeroși chimiști. Ca exemple concrete de sinteze organice încercate în conformitate cu cele de mai sus, Van't Hoff amintește:

- Hill a încercat o sinteză a maltozei. Sub acțiunea unei enzime secretate de ciupercile drojdiei de bere, maltoza suferă hidroliză, dînd două molecule de glucoză. Invers, din glucoză, sub acțiunea aceluiași ferment, Hill a obținut izomaltoza, un izomer al maltozei.
- Se știe că amigdalina se disface în glucoză, HCl și aldehydă benzoică sub acțiunea emulsinei. Emmerling a reușit să sintetizeze amigdalina din glucoză și glucozidul nitrilului acidului benzoic, cu ajutorul enzimei de care s'a servit și Hill la încercarea de sintetizare a maltozei.
- După Pottevin, fermentul pancreasului, care favorizează dedublarea grăsimilor în glicerină și acid gras, poate servi și la sinteza unei grăsimi din componente.

¹ Van't Hoff, *Vorlesungen* I, pag. 211. Aici se vede un alt mod de a raționa, relativ la acțiunea nulă a unui catalizator asupra stării de echilibru. S'ar putea ajunge la un *perpetuum mobile*. De asemenea, Hollemann, *Chimia generală*, pag. 68 (1908).

² *Acht Vorträge*, pag. 60 (1902).

Dezvoltările termodinamice de mai sus, relative la fenomenele de cataliză, pun în lumină importanța acestor probleme pentru chimie și orizonturile noi pe cari ele le deschid. Demonstrațiile le-am dat numai pentru cazul gazurilor. Ele pot fi însă generalizate, întinzându-le și la soluții. În acest scop plecăm de la formulele de la pag. 224-225¹. Punînd în contact cu un dizolvant amestecul de gaze în echilibru, am avut

$$\frac{c^p d^s}{a^m b^n} = K$$

pentru corpurile din amestecul gazos. Gazurile din soluție se găsesc și ele în echilibru; pentru dînsle am avut

$$\frac{k_3^p c_1^p k_4^s d_1^s}{k_1^m a_1^m k_4^n b_1^n} = K = CK_0$$

notînd cu C și K_0 constantele

$$C = \frac{c_1^p d_1^s}{a_1^m b_1^n}, \quad K_0 = \frac{k_3^p k_4^s}{k_1^m k_2^n}$$

Atunci avem pentru echilibrul gazos

$$A = RT \log K = RT (\log C + \log K_0)$$

Expresiunea aceasta arată că din moment ce un catalizator nu poate influența pe K , el nu poate influența nici pe C și deci concluzia că un catalizator nu influențează starea de echilibru se găsește întinsă astfel și la soluții.

Frecvența fenomenelor de cataliză

Bredig și colaboratorii săi au arătat că ionii de iod sînt catalizatori pentru descompunerea apei oxigenate; ionii de cian catalizează condensarea a două molecule de aldehydă benzoică în benzoin. Oxizii de azot măresc reperiunea de transformare a SO_2 cu O_2 și apă în H_2SO_4 . De asemenea, în prezența platinei fin divizate, H_2 arde mult mai răpede, iar SO_2 cu O_2 trec în SO_3 (procedeul contactului).

După Dixon, numeroase amestecuri de gaze sînt explozibile numai cînd au urme de vapori de apă și perfect uscate ori nu reacționează, ori reacționează slab. Așa este amestecul de $\text{CO} + \text{O}_2$, care umed poate fi adus să

¹ În ediția prezentă, pag. 249 (n. ed.).

facă explozie sub influența scînteii electrice. Dacă la amesticul de $\text{CO} + \text{O}_2$ adăogăm gaze care au H_2 (H_2S , C_2H_4 , HCOOH , NH_3 , C_5H_{12} , HCl), scînteia provoacă explozia; din contra, adăogarea de SO_2 , CS_2 , CO_2 , N_2O , C_2N_2 , CCl_4 nu ușurează explozia¹.

Soluțiile de metale coloidale au fost studiate de Bredig în privința catalizei asupra discompunerii apei oxigenate. Chiar o soluție care are 1/700000000 mol. gr. de platină coloidală la litru lucrează, crescînd replegiunea de descompunere a apei oxigenate. Interesant este fenomenul constatat de Bredig, că adăogarea de H_2S , HCN ,... nimicește acțiunea catalitică a metalelor coloidale. Aceste substanțe lucrează ca otrăvuri.

Pînă acum am avut în vedere numai catalizatorii, cari măresc replegiunea de reacție, sau catalizatori pozitivi. S'a constatat că prezența manitei, ori a anilinei, scade replegiunea de oxidare a sulfitului de sodiu cu oxigen. De asemenea, cantități mici de alcool împiedică discompunerea cloroformului în aer, la lumină. Asemenea substanțe sînt catalizatori negativi. Se pare că acțiunea acestora din urmă se datorează distrugerii unor catalizatori pozitivi de către substanțele adăogate (catalizatorii negativi).

Teoriile propuse pentru explicarea acțiunii catalizatorilor pozitivi se pot reduce în definitiv la două grupe:

1. Grupa teoriilor chimice, după cari între catalizatori și corpurile cari reacționează se formează compuși intermediari, cari lucrează cu replegiuni de reacție mai mari; la sfîrșit produsele de reacție se descompun și ele, dînd aparența că n'au luat parte la reacție. Teorii de felul acesta se aplică mai ales la cataliza în sistem omogen (catalizator gazos în amestecuri de gaze, ori lichid în fază lichidă).
2. Grupa teoriilor fizice, aplicabile acțiunilor catalitice în sistem eterogen. La accelerarea reacțiunilor în gaze ori lichide prin platină, probabil că corpurile sînt condensate la suprafața platinei și în starea aceasta replegiunea de reacție este mai mare. În legătură cu această cataliză în sistem eterogen adaug, ca o curiozitate, ideea exprimată de Karl A. Hoffmann², după care suprafața metalului ar lucra selectiv, reținînd din gaze mai ales moleculele cu

¹ Nernst, pag. 772.

² *Lehrbuch der anorganische Chemie*, pag. 650 (1920).

repegiune mare. Suprafețele acestea ar lucra ca demonii lui Maxwell și în zona de condensare am avea o temperatură mai ridicată, așa că repegiunea de reacție ar fi în acest mod mărită.

Pentru completare, citez din H. Vigneron¹ faptul că Reid (de la John Hopkins University) ar fi observat o deplasare cu 10% a echilibrului dintre vaporii de alcool și cei de acid acetic în prezența silicei coloidale. În timpul nostru, care este acela al marilor îndrăzneți, interpretarea aceasta trebuie privită deocamdată cu rezerve.

Astăzi chimia cunoaște numeroase fenomene catalitice și unele din ele sînt utilizate în laborator, iar altele au pătruns în tehnică. În chimie întîlnim aceste procese la fiecare pas: procedeul contactului la SO_3 , metoda lui Haber ori Claude la sinteza NH_3 , procedeul Deacon la prepararea clorului etc.; apoi, hidrogenări după metoda Sabatier-Senderens la temperaturi cuprinse între 150° - 300° , iar drept catalizatori Ni, Co, Pt, Fe, Cu în stare de pulbere metalică, obținute prin reduceri; reducerea nitrobenzenului în anilină la 230° în prezența Cu; trecerea trioleinei în stearină prin reducere cu H_2 în prezența Ni.

În alte împrejurări, cu aceiași catalizatori avem fenomene de dehidrogenare. Metanul la 390° în prezența Ni redus dă carbon și H_2 , acetilena tot la 150° în prezența platinei fin divizate (negru de platină). Parafinele trec în hidrocarburi mai ușoare (Sabatier). Există catalizatori pentru oxidări, hidrolizări, polimerizări, sulfonări etc.

Substanțe activante

Am văzut că sărurile neutre cresc acțiunea catalitică a acizilor. Asemenea substanțe se numesc activante ori protectoare. Ele au un rol direct opus catalizatorilor negativi.

Autocataliză

Cînd una sau mai multe din produsele cari iau parte la o reacție chimică lucrează catalitic asupra reacției, se vorbește de autocataliză. Unul din fenomenele cele mai bine cunoscute de acest fel este transformarea acidului γ

¹ *Précis de Chimie physique*, pag. 332 (1924).

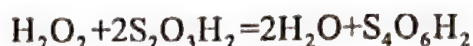
oxivalerianic în γ valerolactonă, în soluție apoasă. Ionii de H sînt catalizatori ai acestei reacții. Dar și acidul este disociat electrolitic, așa că ne așteptăm ca ionii lui de H să lucreze catalitic, favorizînd transformarea chimică. Acidul se autocatalizează. Dacă adăugăm la soluția acidului o sare a acestui acid, concentrarea ionilor de H este mult redusă, prin darea înapoi a disociației și transformarea în lactonă se face cu o reperiune de reacție neînsemnată. De aceea, o soluție acidă careia i-am adăugat sarea de Na se păstrează zile întregi, fără să-și schimbe titrul. Observăm cu ocazia aceasta că pentru reacția de mai sus reperiunea de reacție este proporțională în fiecare moment cu produsul dintre concentrarea acidului nedisociat și concentrarea ionilor de H. Din saponificarea acetatului de metil ori etil în soluție apoasă în prezența unui acid tare, HCl de exemplu, rezultă acid acetic, ai cărui ioni de H ar trebui să lucreze și ei catalitic. Însă, în prezența acidului HCl, ionizarea acidului acetic este dată mult mai îndărăt, așa că rămîn activi numai ionii de H ai acidului tare. Exemple de reacții autocatalizate mai avem în:

- a. reacția SO_3HNa asupra KClO_3 . Turnînd o soluție concentrată de bisulfît peste clorat, la început nu se observă nimic. Din cauza micii cantități de ioni de H ai bisulfîtului, rezultă o cantitate mică de acid cloric liber, care la rîndul lui oxidează bisulfîtul și-l transformă în bisulfat. Acest din urmă dă mai mulți ioni de H, cari pun în libertate o cantitate mai mare de HClO_3 . Reperiunea de reacție slabă la început este așa de mult crescută în urma apariției produselor de reacție, încît după unul ori două minute, reacția se face violent, dînd HCl și KHSO_4 .
- b. Din reducerea acidului oxalic cu KMnO_4 în soluție diluată de acid sulfuric, rezultă SO_4Mn , care e un catalizator al reacției de mai înainte.
- c. Reacția studiată de Landolt, acțiunea unei soluții diluate de SO_2 asupra unei soluții tot diluate de HIO_3 . Ionii de iod formați în timpul reacțiunii ar exercita o acțiune catalitică pozitivă asupra procesului chimic.

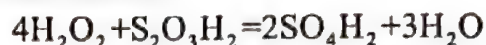
Catalizatori specifici. Fermenți

Ionii de H, platina fin divizată etc. pot cataliza diferite reacțiuni. Să considerăm însă acțiunea apei oxigenate asupra acidului tiosulfuric; ea se poate face în două chipuri:

1. uneori avem formare de acid tetratronic



2. alteori, formare de acid sulfuric



Prima reacție este catalizată de ioni de iod, a doua este catalizată de anionul acidului molibdenic. Sub influența acestor catalizatori, reacțiile au loc cantitativ. Cum se vede, un catalizator din aceștia accelerează numai o anumită reacție. El este un catalizator specific pentru o anumită reacție. Această acțiune specifică se întâlnește mai ales la fermenți ori enzime, cari, produse de organisme vegetale sau animale, accelerează numeroase procese chimice din organism. Sub formă de toxine, unele pot lucra și ca otrăvuri.

Fermenții prezintă câteva particularități, cari trebuiesc menționate. În genere, fiecare din ei influențază o anumită reacție. Acțiunea lor catalitică amintește pe aceea a platinei coloidale asupra apei oxigenate. Sînt sensibili la otrăvuri (HCN , H_2S , HgCl_2), pot fi activați de alte substanțe și, spre deosebire de acțiunea catalitică a coloidelor, pentru fiecare enzimă avem o temperatură optimă, pentru care activitatea este maximă. Temperaturile optime sînt în genere apropiate de 40° . În legătură cu acțiunea fermenților, mai amintim că Senter a arătat că hemaza catalizază discompunerea apei oxigenate. Deoarece enzimele sînt foarte sensibile la numeroase influențe, cum ar fi concentrarea produselor cari se discompun, ori a celor rezultate din discompunere, temperatură etc. ne lovim de multe ori de complicații în acțiunea lor.

IX

ACȚIUNI DE SUPRAFAȚĂ. ADSORBȚIUNE

Sistem gaz-solid

Și în acest caz, echilibrele se stabilesc repede. Uneori gazul pătrunde prin solid și formează o adevărată soluție solidă. Când gazul nu pătrunde adânc în solid, ci e condensat numai la suprafață, avem de-a face cu fenomenul adsorbției. Așa scuturînd pulbere de mangal cu vapori de iod, se condensază la suprafața mangalului cantități apreciable de iod. De asemenea, mangalul poate absorbi NH_3 sau CO_2 .

Cantitatea de vapori de iod adsorbită e proporțională cu presiunea. De asemenea, Chappuis a arătat că la adsorbțiunea bioxidului de carbon de către o cantitate anumită de mangal, la temperatură constantă, joacă rol numai presiunea gazului și că aceasta e proporțională cu cantitatea adsorbită. După cum se vede, corpurile reduse în pulbere joacă rol prin acțiunea suprafeței lor și nu prin masa lor. Cu cît pulberea e mai fină, cu atît suprafața exterioară a corpului este mai mare și deci cu atît mai accentuate vor fi fenomenele de adsorbțiune.

Din studiile lui Hempel și Vater reiese că adsorbțiunea solidelor pentru gaze este cu atît mai pronunțată cu cît temperatura este mai joasă, ceea ce se vede din tabloul următor, în cari cantitățile de gaze adsorbite de cărbune animal la diferite temperaturi sînt date în cmc. de gaz la 0° și 760 mm.

t	20°	78°	185°
H_2	7,5	19,5	284,7
N_2	21,0	107,4	632,2
CO	26,8	139,4	697,0
O_2	25,4	122,4	

În lucrarea lui Vigneron¹, găsim încă următoarele observații: Tait și Dewar se serveau de cărbune de nucă de cocos răcit în aer lichid, pentru a condensa resturile de gaze din aparatele cu cari făceau vidul și a produce așa un vid foarte înaintat. În timpul războiului, s'a utilizat mangalul în măști pentru adsorbirea gazurilor asfixiante.

Adsorbțiunea pentru gaze este selectivă: un corp solid poate adsorbi cantități enorme din unele gaze, pe când pentru altele arată o tendință foarte slabă de adsorbire. La -180° Dewar a constatat că din aerul trecut peste cărbune se adsorbea mult O_2 , pe când N_2 era mult mai puțin adsorbit; de aceea în aerul neadsorbit se găsea 98% azot, pe când aerul adsorbit avea 55% oxigen. De asemenea, Ramsay a constatat că la -100° , cărbunele de nucă de cocos adsoarbe din aer mai ales O_2 , Ar și N_2 , pe când Ne și He rămân în amestecul gazos. La -185° practic este adsorbit și Ne și rămâne numai He gazos. În afară de diferitele feluri de cărbune pulberulent, se constată că și alte substanțe adsorb gazele. Așa stecla adsoarbe HI și vapori de apă; negrul de platină și paladiul adsorb un volum de H_2 de 3000 de ori mai mare decât volumul lor; lina adsoarbe HCl și NH_3 , celuloidul adsoarbe CO_2 .

Fenomenele de adsorbțiune alcătuiesc fenomene de echilibru, cari se stabilesc repede între gaz și faza solidă. După Titoff, legea după care se face adsorbirea de CO_2 gazos de către cărbune este destul de complicată. De asemenea, domnișoara Homfray a studiat adsorbirea de CO și etilen de către cărbune. Rezultatele lor sînt redată de o formulă destul de complicată².

Gazurile adsorbite formează o peliculă subțire de substanță condensată la suprafața corpului solid. Cercetările au arătat ce rol important joacă această peliculă. Redăm cîteva date³, după Vigneron. Făcînd cercetări cu privire la descărcarea disruptivă prin gaze, Schuster a arătat că pe electrod se găsește o pătură de gaz condensat de mare capacitate inductivă. Asemenea pături se găsesc în detectorul electrolitic, detectorii cu pirite, cristali și chiar în coheror; aceștia funcționează numai cînd, printr'o acțiune electrică, pelicula de gaz

¹ *Précis de Chimie physique* (1924).

² Nernst, pag. 571 și 572.

³ Vigneron, pag. 96, 97 și următoarele.

izolator dispăre parțial sau total. După Lenard, mercurul nu udă platina din cauză că la suprafața acesteia este o pătură de aer; dacă trece un curent electric, pătura aceasta-i înlăturată și mercurul udă platina. O asemenea pătură de aer ar juca rol și în fenomenele fotoelectrice. După Mitscherlich și Dewar, densitatea gazurilor în pătura condensată la suprafața corpurilor solide este tot așa de mare ca a gazurilor lichefiate, sau chiar și mai mare. Iată, în această privință, câteva date ale lui Dewar.

		Densitatea gazului	
Gaz	Temperatura	adsorbit	lichefiat
CO ₂	15°	9,7	0,8
O ₂	- 183	1,33	1,12
N ₂	- 193	1,00	0,84
H ₂	- 193	0,06	0,07
He	- 258	0,17	0,122

Aceste enorme concentrații de gaze la suprafața corpurilor solide ar avea ca efect ca în aceste pături să se transforme chimicește cantități mari de substanțe; din cauza concentrărilor enorme, reperiunile de reacție în aceste pături sînt și ele enorm crescute și aceasta ar fi explicarea acțiunii catalitice în sistem eterogen. Deoarece, cum am văzut, adsorbțiunea este selectivă, se vede ușor că un catalizator va putea accelera o anumită reacție. Așa H₂ este puternic adsorbit de Ni și Cu, pe cînd alumina pulberulentă adsoarbe vaporii de apă. De aceea trecînd alcool etilic peste Ni încălzit, are loc o descompunere aproape cantitativă în aldehydă acetică și hidrogen; această din urmă substanță este adsorbită parțial de Ni. Din contra, cînd alcoolul este trecut peste alumina ori SiO₂ încălzite, el trece în etilen și apă. Oxidul de titan adsoarbe și hidrogenul și apa; trecînd alcool peste oxid de titan încălzit, se obține un amestec de H₂ și etilen. În procedeul Daguerre, dizvălireă imaginii se face prin vaporii de mercur, cari sînt adsorbiți acolo unde iodura de argint sensibilă a fost influențată de lumină.

Fenomenele de adsorbție selectivă ar explica și acțiunile de otrăvire a catalizatorilor. Să ne închipuim un amestec gazos și un solid care poate cataliza reacțiunea gazurilor din amestec. Să adăogăm un gaz străin, pe care solidul îl poate adsorbi cu putere. În urma acestei adsorbțiuni selective, la suprafața corpului solid se va condensa acum corpul gazos străin adăogat și deci acțiunea catalitică asupra sistemului gazos de la început va fi nimicită.

După Lord Rayleigh, se poate forma peliculă de gaze condensate și la suprafața lichidelor. Două beșici de sopon se pot ciocni, fără să se contopească, din cauza acestei pelicule. Dacă le încărcăm cu electricitate, pelicula gazoasă este distrusă și contopirea poate avea loc. Același lucru cu două picături de apă; dacă-s neutre, pot să se întâlnească, fără să dea o picătură unică, din cauza peliculei de aer. Slab electrizate, pelicula de gaz dispare și picăturile se alipesc.

Sistemul lichid-solid

Îl vom considera dintr'un îndoit punct de vedere.

a. Pentru ca un lichid să fie adsorbit de un solid, trebuie ca lichidul să alunge pătura subțire de aer care înconjoară solidul și să o înlocuiască cu o pătură de lichid. Se zice atunci că lichidul udă pereții solidului. Să udăm cu un oloiu firele unei pânze metalice. Aerul continuă să treacă prin ochiurile pânzei; dacă firele sînt strînse, apa nu poate trece, din pricina materiei grase. Ni putem servi de o pînză îmbibată cu grăsime pentru transportarea apei. Gazolina poate fi separată de apă, filtrînd-o printr-o pînză fină. Pânzele impermeabile, pânzele de corturi, sînt făcute din fire acoperite cu o grăsime oarecare (ceară, oloiu, săruri neudate de apă etc.). Prin aceste pânze aerul poate trece, apa nu. Dar dacă printr'un mijloc oarecare distrugem pătura de aer și o înlocuim cu o pătură de apă, pânzele încetează de a mai fi impermeabile pentru apă. Se ajunge la acest rezultat apăsînd pînza cu degetul, în timpul cînd plouă. Pulberea de gumă arabică adsoarbe puternic aerul și pelicula formată e alungată de alcool, dar nu de apă. Ca să dizolvim mai ușor guma arabică în apă, trebuie s'o frecăm întîi cu ceva alcool într'o piuliță și apoi s'o tratăm cu apă. Se pare că fenomenele acestea joacă mare rol în practică. Vigneron citează adsorbția magnetitei topite în arcul voltaic cu cromită, concentrarea mineralelor prin plutire etc. Adsorbția schimbă proprietățile superficiale ale

corpurilor și ar fi interesant de a considera din acest punct de vedere rolul unsoarelor la mașini.

Putem avea aderență selectivă a unei pulberi față de un lichid. Așa, dacă agităm minium foarte fin cu apă și cloroform, miniumul aderă la lichidul organic pe care-l învâlește în întregime. Agitând pulbere de Cu ori Al cu kerosen și apă, pulberea trece în kerosen. Această proprietate se găsește la baza procedurii Elmore pentru separarea unor sulfuri metalice de gangă. Materialul pulberizat e agitat cu apă și oleuri, sulfurile sînt reținute de oleuri, iar ganga de apă.

b. Dacă în apă se găsesc dizolvite diferite substanțe, adsorbția lor de către corpul solid va atîrna de variația solubilității lor în apa supusă unei presiuni mari. Într-adevăr, udînd cu apă pulberi fine insolubile în apă, se constată de multe ori dezvoltare de căldură, datorită comprimării puternice ce o suferă apa adsorbită la suprafața solidului. Substanțele dizolvite se vor împărți atunci între apa din soluție și pătura de apă puternic comprimată, după coeficienții specifici de împărțire sau după solubilități. Dacă substanțele din soluție vor fi mai solubile în apa comprimată, ele vor fi adsorbite de solid; în caz contrar, vor rămîne în cantitate mai mare în soluție, a cărei concentrare va crește. Așa dacă se scutură soluție de NaCl cu cărbune animal, concentrarea soluției crește, avem adsorbție negativă. Alte dăți substanța din soluție se concentrează în pătura de la suprafața solidului și concentrarea soluției scade, avem adsorbția pozitivă¹. După Freundlich, legea pentru această adsorbție pozitivă a substanțelor din soluție ar fi următoarea: dacă y este cantitatea adsorbită, m cantitatea substanței care adsoarbe și c concentrarea soluției după scuturare, avem

$$\frac{y}{m} = \beta c^{\frac{1}{p}}$$

unde β și p sînt două constante. Așa la adsorbția acidului arsenios cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ de curînd precipitat, avem după Biltz²

$$y = 0,631c^{\frac{1}{5}}$$

¹ Nernst, pag. 134.

² Nernst, pag. 570.

Pe lângă interpretarea dată mai sus¹, arătăm că există și alte formulări. Pentru Vigneron, corpul solid are o adsorbție selectivă, fie pentru dizolvant, fie pentru corpul dizolvit. Se poate ca ambele păreri să se reducă de fapt la una singură.

Adsorbțiile în soluții se cunosc și se utilizează de multă vreme. Din 1791 se știe că pulberea de cărbune are proprietăți decolorante. S'a mai constatat că pământul de infuzorii scoate unele colori de anilină din soluțiile apoase. Cărbunele absoarbe coloranții acizi și bazici; alumina fixază numai pe cei acizi, iar silicea și taninul numai pe cei bazici. Interesant este că în cazul când în soluție avem mai multe substanțe dizolvite, se observă pentru adsorbție fenomene foarte curioase, cari pot fi legate de altele, cu cari ne-am ocupat. Uneori prezența unui corp străin micșorează adsorbția altuia, așa că adsorbția poate deveni mai mică pentru fiecare din substanțele dizolvite. Alteori avem adsorbție selectivă pentru anion ori cation. Prezența unui ion comun joacă rol în adsorbție. Așa într'un colorant acid, radicalul colorat este anionul, într'un colorant bazic colorantul este cationul. Se observă de multe ori în industria colorării că un colorant acid este mai puternic adsorbit din soluție acidă decât din soluție bazică ori neutră. Un alt anion ușor adsorbabil micșorează cantitatea de anion colorant adsorbită. Toate acestea joacă mare rol la fixarea coloranților. Procesele de adsorbție sînt deseori întovărășite de formare de soluții solide, ceea ce complică fenomenul.

Procesul de colorare

După O. Witt, colorarea fibrelor este un proces de împărțire a unei substanțe între două faze, una lichidă și una solidă (fibra). În fibre am avea adevărate soluții solide. După Witt, în sprijinul acestei teorii, avem faptul că fibrele colorate au culoarea colorantului din soluție, nu a celui solid. Fibrele colorate cu fucsină sînt roșe și nu verzi cu strălucire metalică (cum e fucsina solidă). Rhodamina este fluorescentă numai în soluție, nu și în stare solidă. Mătasea colorată cu rodamină arată fluorescență. Fenomenul de colorare ar fi un fenomen de împărțire a colorantului, între cele două faze; se poate prevedea că același colorant va putea să se fixeze pe diferitele fibre, dînd

¹ Nernst, pag. 133-134.

colori deosebite după cum iodul are diferite colori după dizolvanți. După Witt, mordanții fixați prealabil în fibră ar crește solubilitatea colorantului. Cu drept observă Nernst că probabil joacă rol în fixarea coloranților și alte împrejurări: procese chimice, adsorbție etc. Cu deosebire interesantă din acest punct de vedere este constatarea lui Freundlich și Bosco, că trecerea colorantului în fibră se face după legea adsorbției dată de Freundlich și pe care am expus-o mai sus (formula exponențială).

Producerea de soluții solide este la baza fenomenelor de umflare. Un corp solid poate absorbi un dizolvent, cum este apa, formînd soluție solidă. Echilibrul se stabilește în acest caz mai încet, deoarece și difuziunea prin corpul solid se face încet. Odată cu această difuziune, corpul solid, de obicei amorf, suferă o creștere considerabilă de volum, se umflă. Presiunile exercitate în acest caz sînt enorme și cu lemn umflat prin apă se pot sfărîma stîncile. Invers, sub presiune mare, apa poate fi scoasă din solidul care o absorbise.

Adsorbție la sistem solid-solid

Sînt fenomene foarte interesante. Se observă mai ales cînd substanțele sînt reduse la pulbere. Dacă se agită o pulbere cu firele mari cu alta cu grăunțele foarte fine, se constată că pulberea fină se așează la suprafața celeilalte. Cu un amestec de torină și de tungsten, Finck a obținut pulberi de proprietăți deosebite, după mărimea granulelor. Așa pulberea era neagră și conducătoare de electricitate cînd tungstenul era mai fin decît torina și o pulbere albă izolatoare cînd torina era mai fină. De asemenea, Brigg a găsit că, cu un amestec de 0,032 gr. albastru de Prusia și 10 gr. de dolomie, se pot obține amestecuri ale căror colori variau de la albastru închis pînă la alb, după mărimea relativă a granulelor. Niciodată grăunțele nu vin în atingere, căci sînt separate de o peliculă de aer. Urmele de umezeală alungă aerul și fac să crească aderența granulelor. O pulbere fină dintr'un recipient metalic devine extrem de mobilă, cînd recipientul este mai cald decît pulberea. Din contră, pulberea de cărbune aderă la o sticlă mai răce și se detașează, cînd temperaturele se egalează, căci sticla mai răce este mai umedă. Alteori s'a observat fenomenul că lucind un metal cu roș englezesc, care n-a fost suficient udat, roșul se prinde puternic la suprafața metalului.

colori deosebite după cum iodul are diferite colori după dizolvanți. După Witt, mordanții fixați prealabil în fibră ar crește solubilitatea colorantului. Cu drept observă Nernst că probabil joacă rol în fixarea coloranților și alte împrejurări: procese chimice, adsorbție etc. Cu deosebire interesantă din acest punct de vedere este constatarea lui Freundlich și Bosco, că trecerea colorantului în fibră se face după legea adsorbției dată de Freundlich și pe care am expus-o mai sus (formula exponențială).

Producerea de soluții solide este la baza fenomenelor de umflare. Un corp solid poate absorbi un dizolvent, cum este apa, formînd soluție solidă. Echilibrul se stabilește în acest caz mai încet, deoarece și difuziunea prin corpul solid se face încet. Odată cu această difuziune, corpul solid, de obicei amorf, suferă o creștere considerabilă de volum, se umflă. Presiunile exercitate în acest caz sînt enorme și cu lemn umflat prin apă se pot sfărîma stîncile. Invers, sub presiune mare, apa poate fi scoasă din solidul care o absorbise.

Adsorbție la sistem solid-solid

Sînt fenomene foarte interesante. Se observă mai ales cînd substanțele sînt reduse la pulbere. Dacă se agită o pulbere cu firele mari cu alta cu grăunțele foarte fine, se constată că pulberea fină se așează la suprafața celeilalte. Cu un amestec de torină și de tungsten, Finck a obținut pulberi de proprietăți deosebite, după mărimea granulelor. Așa pulberea era neagră și conducătoare de electricitate cînd tungstenul era mai fin decît torina și o pulbere albă izolatoare cînd torina era mai fină. De asemenea, Brigg a găsit că, cu un amestec de 0,032 gr. albastru de Prusia și 10 gr. de dolomie, se pot obține amestecuri ale căror colori variau de la albastru închis pînă la alb, după mărimea relativă a granulelor. Niciodată grăunțele nu vin în atingere, căci sînt separate de o peliculă de aer. Urmele de umezeală alungă aerul și fac să crească aderența granulelor. O pulbere fină dintr'un recipient metalic devine extrem de mobilă, cînd recipientul este mai cald decît pulberea. Din contră, pulberea de cărbune aderă la o sticlă mai răce și se detașează, cînd temperaturele se egalează, căci sticla mai răce este mai umedă. Alteori s'a observat fenomenul că lucind un metal cu roș englezesc, care n-a fost suficient udat, roșul se prinde puternic la suprafața metalului.

În toate cazurile avem adsorbție de solid la solid și influențarea ei de substanțe secundare. Aderența unui corp solid la alt corp solid este considerată un fenomen de adsorbție. Această aderență este uneori așa de puternică, încât poate provoca acțiuni mecanice foarte intense. Gelatina adsorbită de sticlă la uscare se strânge și rupe bucăți de sticlă. Chiturile lichide, cari servesc la lipirea a două corpuri solide, în cele din urmă se solidifică și lipirea se datorează aderenței puternice a chitului la cele două corpuri solide.

Alte proprietăți în legătură cu starea de divizare mecanică a corpurilor

Picăturile fine de lichide, ca și grăunțele fine de corp solid, trebuie să arate proprietăți deosebite și în alte împrejurări. Pentru picăturile lichide, am observat¹ că, cu cât raza este mai mică, cu atât tensiunea de vapori a lor este mai mare. Vigneron² găsește că am avea analogie între corpurile solide și lichide, din acest punct de vedere: o pulbere solidă foarte fin divizată ar avea o tensiune de vapori³ mai mare decât a alteia cu grăunțele mai mari și decât a solidului cu suprafața plană. Ar urma să tragem atunci toate consecințele cari decurg în mod logic dintr'o asemenea ipoteză: pulberea fină are un punct de topire mai jos și o solubilitate mai mare decât ale aceleiași materii cu granule mai mari. Oxidul roș de mercur are solubilitate de 50 mgr. la litru la 25°; dacă îl pulverizăm foarte fin, el devine galbăn și solubilitatea se ridică la 150 mgr. la litru. Ni găsim, cu aceste chestiuni, într'un domeniu încă puțin cunoscut atât experimental, cât și teoretic. De aceea, trimetem pe cetitor la literatura originală⁴.

¹ Pag. 102 (n. a.); în ediția de față, pag. 123 (n. ed.).

² Pag. 102.

³ Vezi și P. Bogdan, *Annales scientifiques de l'Université de Jassy*, tome IX (1915).

⁴ Vezi McLewis, *Traité de Chimie physique*, vol. 1, pag. 372, 388 (1920); Tome II, pag. 268 (1921). Sînt redate diferitele teorii, între care și a lui Langmuir. De asemenea, H. Vigneron, *Précis de Chimie physique*, pag. 94 (1924).

X

FENOMENELE DE DIFUZIUNE

Dacă peste o soluție a unei substanțe punem dizolvant curat, substanța dizolvită se mișcă de la soluție spre dizolvant. Fenomenul acesta numit difuziune are loc ori de câte ori vin în atingere soluții de concentrații deosebite ale unei substanțe într'un lichid și anume totdeauna substanța dizolvită merge de la locul cu concentrare mai mare, către locuri cu concentrare mai mică. Mișcarea aceasta trebuie să fie pricinuită de o putere, a cărei mărime Berthollet¹ o admitea proporțională cu căderea de concentrare pe unitate de lungime. Fenomenul difuziunii în apă (hidrodifuziune) fu studiat în 1815 de Parrot, apoi prin 1855 de Fick², atât din punct de vedere teoretic, cât și experimental. Fick stabili legea fenomenului, care e analogă aceleia stabilite de Fourier pentru transportul de căldură, în problema zidului (problema plăcii). Cantitatea de substanță în difuziune merge toată de la planul A la B fără să se piardă nimic lateral, întocmai ca în cazul transportului de căldură (fig. 43).

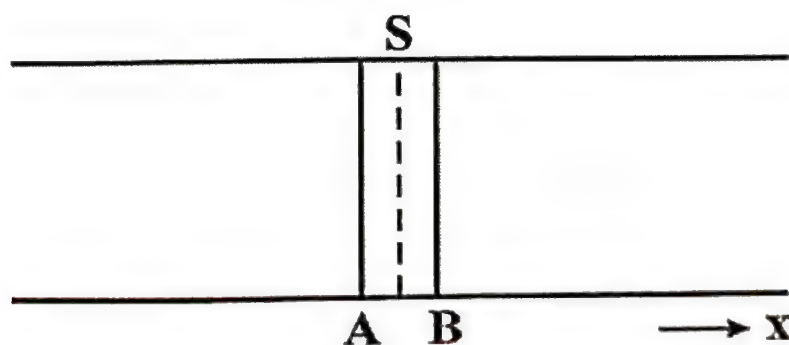


Fig. 43

¹ *Essai de statique chimique*, Paris (1803).

² Poggendorf Annalen 94, pag. 59 (1855).

Dacă concentrarea soluției scade de la A la B cu cantitatea dc pentru lungimea dx și dacă S e secțiunea tubului, cantitatea de substanță dQ , care trece printr-o secțiune S în timpul dt , este dată, după Fick, de relațiunea

$$dQ = -D \frac{dc}{dx} S dt$$

În această expresiune, D este o constantă, numită coeficient de difuziune, care reprezintă cantitatea de substanță care trece când $S = 1$, $dt = 1$ și $-\frac{dc}{dx} = 1$.

În 1861, Graham întreprinde o serie de cercetări experimentale, cari îi arată că substanțele se mișcă în fenomenul difuziunii cu reperiuni foarte variate și în orice caz foarte mici. O teorie a fenomenului din punct de vedere al teoriei soluțiilor a dat-o întâi Nernst¹. Fenomenul difuziunii se aseamănă cu al expansiunii gazurilor. Pe când însă ultimul se face foarte răpede, difuziunea are loc foarte încet, ceea ce dovedește că la mișcarea substanțelor dizolvite se opun rezistențe de frecare foarte mari. Mișcarea devine uniformă din moment ce puterea F , care comunică particulelor reperiunea de difuziune v , este egalată de rezistența de frecare. Această rezistență de frecare este proporțională cu reperiunea v ; în cazul mișcării uniforme a particulelor avem

$$F = Pv$$

Se vede îndată înșămătatea lui P ; când $v = 1$, avem $F = P$, adică coeficientul P reprezintă puterea care ar comunica particulelor reperiunea 1; P se numește rezistență de frecare. Valoarea lui F se poate calcula. În figura precedentă, ni închipuim $S = 1$ și $AB = 1$; volumul cuprins între A și B este deci 1 cmc. Fie $n + \frac{1}{2}$ concentrarea soluției în A și $n - \frac{1}{2}$ cea din B, concentrări exprimate în mol. gr. la litru. În aceste condiții, căderea de concentrare este

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{n + \frac{1}{2} - \left(n - \frac{1}{2}\right)}{1} = 1 \quad (1)$$

În planul A, particulele sînt animate spre dreapta de o presiune osmotică dată de

¹ Zeitschrift für Physikalische Chemie 2, 613 (1888).

$$p_1 V = \left(n + \frac{1}{2} \right) RT \quad (2)$$

dar în același timp o altă presiune osmotică p_2 le mîină spre stînga pe cele din B; valoarea lui p_2 este dată de

$$p_2 V = \left(n - \frac{1}{2} \right) RT \quad (3)$$

Toate particulele dintre A și B sînt deci supuse unei presiuni $p = p_1 - p_2$, dată de

$$pV = (p_1 - p_2)V = RT \quad (4)$$

Luînd ca unități gr. și cm., avem $V = 1000$, deoarece concentrările $n + \frac{1}{2}$ și $n - \frac{1}{2}$ le-am raportat la litru; cu aceste unități, valoarea lui R devine

$$R = \frac{p_0 V_0}{273} = 84688 \frac{\text{gr}}{\text{cm}}$$

și la $T = 273$ avem deci

$$1000p = 84688 \cdot 273$$

ceea ce dă la $T = 273$ sau $t = 0^\circ$, $p = 23120$ gr. sau $p = 23,12$ kgr. La temperatura t avem atunci

$$p = 23,12(1 + \alpha t) \text{ kgr.}$$

Această presiune se exercită asupra tuturor moleculelor din volumul $AB = 1$ cmc. În termen mediu, în S avem concentrarea n mol. gr. în litru și deci $n/1000$ în cmc. Puterea exercitată atunci asupra unei mol. gr. este

$$F = \frac{p}{\frac{n}{1000}} = \frac{23,12(1 + \alpha t)1000}{n} \text{ kgr.}$$

Introducînd valoarea aceasta în (1), avem

$$nv = \frac{23,12(1 + \alpha t)1000}{p} \quad (5)$$

Dar v fiind replegiunea unei particule, vor trece pe secundă prin cmp. de secțiune toate particulele cuprinse în volumul V , adică $Vn/1000$ mol. gr. Expresiunea (5) reprezintă deci coeficientul de difuziune D , exprimat în mol. mgr. pe secundă, căci $S = 1$ și $-\frac{dc}{dx} = 1$. Dacă raportăm, cum este obiceiul, coeficientul de difuziune D la zi $= 8,46 \cdot 10^4 = \text{sec}$, avem

$$D = 8,64 \cdot 10^4 \cdot nv = \frac{8,64 \cdot 23,12 \cdot 10^7 (1 + \alpha t)}{p}$$

sau rotund

$$D = \frac{2,05}{p} (1 + \alpha t) 10^9 \quad (6)$$

Formula aceasta arată că, determinînd pe D la o temperatură t , putem calcula și valoarea lui p , adică puterea în kgr. care lucrînd asupra unei mol. gr., i-ar da replegiunea de 1 cm. pe sec. Din valorile obținute de Graham pentru D , Nernst calculează valorile lui p din alăturatul tablou:

Substanță	Pond mol. M	p în kgr.	p/\sqrt{M}
Uree	60	$2500 \cdot 10^6$	$3,23 \cdot 10^8$
Clorhidrat	165	$3800 \cdot 10^6$	$2,96 \cdot 10^8$
Manită	182	$5500 \cdot 10^6$	$4,08 \cdot 10^8$
Zaharoză	342	$6700 \cdot 10^6$	$3,62 \cdot 10^8$

Euler a constatat că raportul

$$\frac{p}{\sqrt{M}} = K = 3,5 \cdot 10^9 \quad (7)$$

este o cantitate constantă K . Se vede atunci că din determinările coeficientului de difuziune D putem determina valoarea lui p și cu ajutorul relației lui Euler putem avea indicații asupra pondului molecular al substanței. Riecke a dedus

teoretic relațiunea care trebuie să existe între coeficientul de difuziune D și pondul molecular. El găsește

$$D = \frac{K_1}{\sqrt{M}} \quad (8)$$

Ținând samă de (6), se vede că vom putea avea

$$p = K\sqrt{M}$$

Expunînd demonstrația lui Einstein¹, am găsit pentru particule mari, cărora le putem atribui forma sferică, relația

$$D = \frac{RT}{6\pi N a z} \quad (9)$$

unde a = raza sferei și z = vîscozitatea mediului. Să numim cu V volumul specific al substanței dizolvite. Putem pune

$$MV = N \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (10)$$

Eliminarea lui a între (9) și (10) dă

$$M = \frac{R^3}{152\pi^2 N^2} \left(\frac{T}{zD} \right)^3 \frac{1}{V}$$

relațiune care permite calculul pondului molecular M din coeficienții de difuziune. Dăm cîteva date numerice, după R. O. Herzog.

	D la 20°	V	M calculat	M
Arabinoză	0,540	0,618	120	160
Zaharoză	0,382	0,630	332	342
Lactoză	0,377	0,656	331	242
Maltoză	0,373	0,667	336	342
Rafinoză (anhidră)	0,316	0,666	553	504
Albumină din ou	0,059	0,777	73000	-

Cu difuziunea electrolitelor ni vom ocupa mai tîrziu, în *Electrochimie*.

¹ Teoria cinetică, pag. 122.

XI COLOIDE

Cu ocaziunea studiilor experimentale asupra difuziunii, Graham a făcut și următoarele constatări:

1. Supunînd la dializă prin membrane animale soluții de diferite substanțe, unele din substanțele dizolvite treceau prin membrana ab a dializorului, pe cînd altele nu treceau (fig. 44). Din acest punct de vedere, el grupează substanțele în două grupe mari:

a. acele cari trec la dializă prin membrană pot cristaliza; Graham le-a numit cristaloides: NaCl , SO_4Cu , KCl etc.

b. acele cari nu trec fură numite de dînsul coloide, de la colle, numele cleiului; această substanță nu poate nici ea să treacă prin membrană. În grupa aceasta avem: cleiul, albumina, caramelul.

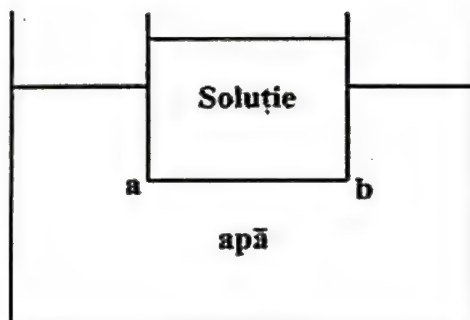


Fig. 44

Deosebirea acestea le-a considerat Graham așa de fundamentale, încît le numește “două lumi deosebite ale materiei”. Aceste două stări se deosebesc nu numai prin proprietățile lor deosebite în ce privește dializa. Graham mai constată că reperiunea de difuziune a coloidelor este foarte mică în comparație cu a cristaloidelor, cum se vede din următorul tablou, în care sînt date timpurile trebuitoare ca substanțele indicate în el să străbată aceeași

distanță. Timpul trebuitor acidului clorhidric ca să străbată distanța a fost luat ca unitate.

Cristaloide		Coloide	
HCl	1	Albumina	49
NaCl	2,33	Caramelul	98
SO ₄ Mg	7		
Zaharoză	7		

Graham a conchis că la coloide rezistențele de frecare sînt cu mult mai mari decît la cristaloide și că deci particulele de coloid trebuie să fie și ele mari, să aibă pond molecular mare, în comparație cu cristaloidele. Pondul molecular fiind mare, concentrările sînt mici și mici sînt și căderile de concentrare, ceea ce arată că puterea care mîină particulele dă replegiuni mici de difuziune. Pondul molecular mare al coloidelor se vede și din faptul că putem neutraliza o cantitate mare de acid gumic, C₁₂H₁₁O₁₁, cu o cantitate foarte mică de KOH ori NaOH.

Pe vremea lui Graham, se credea că starea ce o îmbracă substanțele de obicei în natură este aceea de cristali; se credea că starea coloidală este ceva excepțional. Numeroase fapte de observație au arătat mai tîrziu că starea coloidală este cu mult mai răspîndită decît se credea. Între coloide, numărăm acum: acidul silicic, hidroxidul de Al, hidroxidul de Fe,...; amidonul, dextrina, guma arabică, caramelul, taninul, albumina, cleiul,... Avem apoi sulfuri, ca cea de As, etc. IAg, ClAg; în sfîrșit, elemente coloidale: Pt, Ag, Au, Se etc.

Soluțiile de coloide au fost cercetate cu toate mijloacele pe cari ni le pune la îndămină știința modernă. Vom da, în cele ce urmează, rezultatele acestor cercetări.

Sisteme disperse

Înainte de aceasta, ținem să adăugăm că soluțiile coloidale alcătuiesc un

caz particular al unui fenomen mai general, care privește dispersiunea unei substanțe într'un mediu oarecare. Putem avea materie fin divizată și împrăștiată:

1. în gaze. Suspensiunile de particule de apă lichidă în aer alcătuiesc norii, negurile. Când particulele suspendate în aer sînt solide, avem colbul (praful), fumul etc.
2. în lichide. Corpul împrăștiat este un gaz: spuma; particulele suspendate sînt picături lichide: emulsii; cînd sînt suspendate particule solide, avem suspensiunile. Când suspensiunile dau un lichid clar, avem soluții coloidale.
3. în solide. Când corpul dispersat într'un solid este un gaz, avem zgura ori scoriile. Se admite că apa din unele cristale ar fi dispersată în mediul solid (incluziuni). Se vorbește de apă în stare coloidală în acest caz. În sfîrșit, putem avea în steclele colorate un solid răspîndit în alt solid; se zice că avem un solid în stare coloidală, înecat în masa altui solid. În cele ce urmează, avem în vedere mai ales coloidele într'un mediu lichid. Adăugăm că unii autori aplică numirea de coloid, în genere, la orice sistem de materie împrăștiată într'un mediu oarecare.

Metodele de preparare

Soluțiile coloidale pot fi preparate prin metode așa de diferite și corpurile cari îmbracă starea de coloid sînt așa de numeroase, încît s'a zis, cu drept cuvînt, că toate substanțele pot fi aduse în stare coloidală, adică în una din stările descrise la 1, 2 ori 3 mai sus. Vom descrie numai metodele principale de preparare a lor.

1. Metoda de înlocuire a dizolvantului. De exemplu, dizolvim o gumă ori o rășină în alcool și se adaugă această soluție la o cantitate mare de apă. În felul acesta a preparat Perrin suspensiunile ori emulsiiunile lui. Invers, o soluție de gelatină în apă care ferbe, fiind vărsată în alcool, dă o emulsiune stabilă.
2. Metode de reducere. Se obțin prin metodele acestea soluții coloidale de metale. Se dizolvă sărurile metalice și facem să lucreze asupra lor reducători, ca H_2 , CO, hidrazina, aldehida formică. Se obțin așa mai ales soluții coloidale de Pt, Au, Ag.

3. Metoda lui Bredig. Lăsăm să se producă arcul voltaic între doi electrozi ținută într'un lichid răcit. Vaporii de metal se împrăstie în lichid, dând soluție coloidală. Așa se obțin soluții coloidale de Pt, Au, Ag etc. Th. Svedberg a modificat metoda, perfecționând-o. Întrebuințarea curentului alternativ și a temperaturilor joase a făcut posibilă trecerea în stare coloidală a metalelor alcaline.

4. Prin dializă. Soluțiile de FeCl_3 în apă sînt hidrolizate. La dializă trece HCl și rămîne soluția de hidroxid feric coloidal.

5. Reacții directe. Tratănd iodura, bromura ori clorura unor baze organice¹ cu AgNO_3 , se obțin soluții coloidale de AgI , AgBr ori AgCl . Cu H_2O_2 turnat în soluție de SO_4Fe , obținem hidroxid feric coloidal.

Observăm că, afară de metodele electrice, celelalte metode dau coloide, din cari mai niciodată nu putem îndepărta cu totul electrolitele.

Metodele ultramicroscopului și a ultrafiltrării au fost întrebuințate și la studiul coloidelor. Tot capitolul relativ la mișcarea browniană² privește și coloidele. Se arată așa că între suspensiuni, emulsiuni și soluții coloidale, deosebirea provine mai ales de la mărimea granulelor.

Soluțiile coloidale apar transparente, ca și soluțiile obicinuite. Dacă le privim la ultramicroscop, particulele lor reflectează lumina lateral și această lumină este polarizată (fenomen Tyndall). Particulele mai mari devin vizibile în acest fel; cînd sînt foarte mici, se observă numai o dîră luminoasă. Se zice că mediile cari nu dau nici o urmă luminoasă sînt vide din punct de vedere optic. Particulele soluțiilor coloidale arată mișcarea browniană, care e cu atît mai intensă cu cît particula este mai mică³.

Presiunea osmotică

Faptul că soluțiile coloidale prezintă o difuziune dovedește că ele au o presiune osmotică. De fapt, Pfeffer a putut măsura cu osmometrul lui valorile presiunii osmotice la cîteva soluții coloidale la 15°C . Dăm mai jos, pentru guma arabică, cîteva valori însoțite de valoarea M a pondului molecular, calculat din presiunea osmotică a soluțiilor de gumă și a soluției de zaharoză.

¹ Metiltribenzilamoniu.

² *Teoria cinetică*, pag. 104-124.

³ *Teoria cinetică*, pag. 104-124.

Concentrare	Gumă arabică	Zaharoză	M
1%	69 cm Hg	51,8 cm Hg	2570
6%	25,9 cm Hg	310,8 cm Hg	4110
14%	70,0 cm Hg	725,2 cm Hg	3540
18%	119,2 cm Hg	932,4 cm Hg	2680

Valoarea lui M se calculează din relația:

$$M \times \text{pres. osm. a gumei} = 342 \times \text{pres. osm. zaharoză}$$

valabilă pentru aceeași concentrare procentică. Tot din datele lui Pfeffer, avem

	Membrana	Conc.	Temp.	Pres. osm. cm. Hg	M
Dextrin	Ferocianură de Cu	1%	16°	16,6	1080
Conglutin	Fosfat de Ca	2%	16°	3,8	9500
Cleiu	Ferocianură de Cu	6%	23,3°	23,7	4900
Cleiu	Pergament	6%	23,3°	23,3	5200

Întrebuințind hîrtia de pergament ca membrană semipermeabilă, Linaberger constată că o soluție de acid wolframic (H_2WO_4), care avea 24,67 gr. la litru, arată la 17° o presiune osmotică de 25,2 cm. Hg, de unde se calculează $M = 1700$, pe cînd formulei H_2WO_4 îi revine 1750.

Metoda determinării pondului molecular din presiunea osmotică a coloidelor este cea mai sigură metodă, cînd se întrebuințază ca părete semipermeabil hîrtia de pergament. Am văzut într-adevăr că este imposibil aproape de a îndepărta impuritățile electrolitice din coloide. Aceste impurități trec însă prin hîrtia de pergament, așa că presiunea osmotică măsurată caracterizază numai coloidul.

Metoda crioscopică

Pentru completare, dăm cîteva date deduse din date crioscopice. Scoborîrile punctului de solidificare sînt extrem de mici și încă nu știm cît din

acestea trebuie atribuit coloidului și cât cristaloidului, conținut ca impuritate. După Sabanejeff și Alexandrow, la albumină avem:

gr. albumină în 100 gr. apă	ΔT	M
14,5	0,02	14000
26,1	0,037	13000
44,5	0,060	14000

Numerele din coloana ultimă reprezintă valori minime, căci în ΔT intră și efectul electrolitelor. Din scoborîrea punctului de congelare, s'au mai obținut valorile următoare:

	M
Cauciuc în benzol	6500
Tanin în acid acetic	1100
Inulin	2200
Maltodextrină	965
Amidon	ca. 25000
Gumă arabică	1800
Caramel	1700
Hidroxid de Fe, $\text{Fe}(\text{OH})_3$	6000
Glicogen	>140000
Acid silicic	cel puțin 49000

Am văzut, în capitolul precedent, că putem determina M din valorile coeficientului de difuziune D . Întrebuințind formula lui Riecke,

$$\frac{K}{D} = \sqrt{M}$$

și luînd pentru K valoarea de 59,2 (dată de experiențele lui Thoverts), Herzog găsi

	<i>M</i>
Ovalbumină	17000
Ovomukoid	30000
Pepsină	13000
Inversină	54000
Emulsină	45000

În acord cu cele de mai sus, adăogăm constatarea lui Tammann, că tensiunea de vapori a apei este foarte puțin scoborâtă prin adăogare de cantități, chiar mari, de gelatină sau gumă arabică.

Proprietăți optice

Soluțiile de coloide, ca și suspensiunile, reflectează lateral lumina polarizată (fenomenul Tyndall). Un mediu care nu reflectează deloc lumină laterală se numește optic vid. Am descris în teoria cinetică ultramicroscopul și ultrafiltrul și am arătat cum putem obține valorile mărimii granulelor. Particulele cari se văd la ultramicroscop se numesc submicroni, cele cari nu se văd direct, dar se trădează prin lumina reflectată de dînsese sînt amicroni. Particulele de amicroni hrănite cu soluții de aur ori argint cărora li se adaogă substanțe reducătoare lucrează ca centre peste cari se depun metalele și devin vizibile și ele. Atunci le putem număra.

O metodă minunată de cercetare e aceea a lui Debye și Scherrer, cu razele X. Vom descrie-o mai tîrziu. Cu ajutorul ei s'au putut constata următoarele:

- Soluțiile metalice coloidale cuprind granule alcătuite din mici cristali, ale căror rețele moleculare sînt identice cu acelea de la cristalii mari;
- Soluții vechi de acid silicic coloidal arată început de structură cristalină; particulele cu timpul trec în stare de microcristali.
- Coloidele organice tipice – albumină, celuloză, amidon, au structură amorfă.

Literatura în privința coloidelor este foarte bogată. Importanța

studiului coloidelor atît din punct de vedere teoretic, cît și practic nu o pot arăta mai bine, decît amintind că Faraday Society a convocat în 1913 un congres, în scopul unic al unei discuțiuni¹ cu privire la “Viscositatea coloidelor”. Tocmai din cauza acestei bogății de date, va trebui să ne mărginim numai la expunerea cîtorva capitole, cari interesează mai de aproape studiul coloidelor. Ni vom ocupa deci de schimbările de stare ale coloidelor, de proprietățile lor electrice și de precipitarea lor.

Schimbările de stare ale coloidelor

O soluție coloidală trebuie să ne-o închipuim ca formată din particule de diferite mărimi, pe cari le putem separa prin ultrafiltrare, întrebuițînd filtre cu pori de diferite mărimi. Numărul de particule pe cmc., destul de constant în interiorul soluției, suferă schimbări la suprafețele de separare de aer, de păreții vaselor, așa încît distribuția nu este complet uniformă. Multe din proprietățile soluțiilor coloidale atîrnă de mărimea particulelor, de forma lor și de concentrarea lor pe cmc. Așa viscozitatea, culoarea etc. variază cu aceste variabile și ceea ce măsurăm noi este în definitiv o valoare mijlocie. Dacă ținem samă că particulele de coloid veșnic se mișcă și că deci se pot lovi între dînsese, înțălegem ușor că în interiorul unei soluții coloidale avem neconținut variații, cari au făcut pe Graham să exclame că în stare coloidală nu domnește “niciodată liniște”. La cauzele de mai sus se adaugă și posibilitatea ca unele particule de coloid să-și adauge molecule de dizolvant.

Unele soluții coloidale în apă, cu timpul, depun o parte din substanța dizolvită sub forma unui precipitat gelatinos. Se zice că ele se coagulează. Soluțiile de gelatină, ori agar-agar, trebuiesc răcite pentru ca să depună substanța amorfă gelatinoasă; dacă le încălzim, chiagul format se dizolvă din nou. În cazul din urmă, am avea un echilibru între gelatina solidă și soluție, analog cu acel dintre un corp solid și soluția saturată, pe cînd la coloidele cari trec în stare solidă amorfă cu timpul, am avea o stare de nestabilitate, ca la soluțiile suprasaturate.

¹ W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, pag. 67 (1915).

Hardy a arătat că, la microscop, gelatina separată se arată ca formată dintr'un țesut fin; scheletul, format din coloid, care ține dizolvită o anumită cantitate de apă, cuprinde în spațiile libere soluție de coloid. În soluția de coloid avem particule împrăștiute în mediul lichid; în substanța amorfă gelatinoasă am avea din contra un lichid dispersat în corpul solid. Lichidul și solidul din gelatină sînt legate prin puteri capilare (puteri moleculare). Prin încălzire, apa se poate evapora uneori ușor, alteori mai greu. Precipitatul gelatinos poate fi uneori readus în soluție, prin adăogare de apă (cleiul, gelatina) alteori nu (ac. silicic). Dizolvirea este însoțită de adsorbire, coagularea de dezvoltare de căldură.

Pentru ușurarea limbajului, vom întrebuința pentru precipitatul gelatinos expresiunea de gel. Cînd se separă din apă, îl vom numi hidrogel, din alcool alcogel etc.; cînd coloidul e în soluție, îl vom numi sol¹ și vom avea așa hidrosol, alcosol etc.

1. Un hidrogel este ceva intermediar între corpurile solide și lichide. Pe de o parte are o frecare internă, ca și corpurile solide; de asemenea, are energie de formă. În același timp, are proprietăți de corp lichid. După Graham și Voigtländer, el poate dizolvi cristaloide, cari difuzază prin gel cu aceeași repegiune ca în apa lichidă.

Sărurile dizolvite păstrează aceeași conductibilitate electrică ca în apa curată și după Reformatsky repegiunea de saponificare a acetatului de metil în hidrogel, sub influența acizilor, este tot așa de mare ca în apa curată. Din această cauză, soluțiile în hidrogeluri pot înlocui uneori în practică soluțiile apoase. Așa în locul soluțiilor din elementele galvanice se pot pune soluții gelatinate, cari permit să transportăm ușor elementele galvanice (elemente uscate). Nobel a gelatinat nitroceluloza cu nitroglicerină. Plăcile fotografice se pregătesc în procedeul "uscat", acoperindu-le cu o soluție gelatinată ori emulsiune gelatinată de substanță sensibilă.

2. Dacă cristaloidele difuzază liber prin hidrogel, din contra, coloidele de obicei nu mai pot difuza. Se explică acest fapt prin aceea că ochiurile țesutului din hidrogel sînt prea fine pentru a putea lăsa să treacă particula de coloid și din contra, prea mari pentru moleculele de cristaloid. Această împrejurare explică întrebuințarea gelatinei la ultrafiltrele lui Bechhold. Membranele animale întrebuințate la dializă, hîrtia de pergament etc. au

¹ Nernst întrebuințează în chip deosebit expresiunile acestea, pag. 492 (1921).

proprietățile hidrogelelor și de aceea lasă să treacă cristaloidale, dar nu și coloidale prin porii lor.

Soluțiile coloidale în câmp electric

Într'un tub se pune o suspensiune; la un capăt, punem o diafragmă poroasă sau un sistem de tuburi capilare. Într'un câmp electric de direcție potrivită, se constată că dizolvantul singur trece prin porii diafragmei ori prin tuburile capilare, pe când solidul suspensiunii rămîne. Fenomenul observat întîi de Reuss în 1808, fu studiat de Wiedemann. El fu numit electroendosmoză. Perrin a făcut și el numeroase studii.

Mult mai important e fenomenul contrar, observat întîi de Quincke și Helmholtz la suspensiuni. Particulele acestora se mișcă prin lichid sub influența unui câmp electric. Fenomenul fu numit cataforeză și fu observat de mulți experimentatori și la coloide (Hardy, Linder și Picton, Coehn, Lottermoser). Unele coloide, ca $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ etc. merg la polul negativ, ceea ce dovedește că granulele lor sînt încărcate pozitiv. Altele ca Pt, Au, Se, sulfurele de As, de Sb, acidul silicic etc. sînt încărcate negativ. Albumina, din acest punct de vedere, poate avea electricitate pozitivă sau negativă, după mediul în care se găsește. În soluție acidă merge spre catodă, în soluție alcalină spre anodă. Fenomenul cataforezei dovedește că particulele de coloide au o masă electrică. Această împrejurare ajută la înțelegerea a numeroase fenomene, observate la coloide. Le vom trece pe rînd în revistă.

În primul loc, coloidele trebuie să aibă conductibilități electrice specifice proprii, ale căror valori nu-s bine cunoscute, din cauza impurităților electrolite. Sub influența forțelor electrice, ele trebuie să prezinte anumite reperiuni de transport.

Stabilitatea coloidelor

Sub influența forțelor moleculare, granulele de coloide caută să se aglomereze și să se coaguleze. Această tendință este contrariată de respingerile granulelor încărcate cu același fel de electricitate, așa încît faptul că granulele sînt încărcate electric ajută la stabilitatea soluțiilor coloidale.

Acțiunea unui coloid asupra altuia

Dacă la o soluție coloidală adăogăm un alt coloid, ale cărui granule au electricitate de nume contrar aceleia a granulelor primului coloid,

electricitățile de nume contrar se vor neutraliza în parte sau total și primul coloid va putea să se precipite. În felul acesta, se înțelege regula lui Picton și Linder, că acele coloide se precipită unul pe altul, cari în câmpul electric se mișcă în direcții contrare. Chestiunea fu urmărită de Biltz, care a constatat că pentru precipitarea unui coloid prin altul există o cantitate optimă. Se vede ușor acest lucru din tabloul următor, datorat lui Biltz, în care se arată acțiunea unei soluții de hidroxid de zircon asupra unei soluții de aur coloidal (conc. 1,4 mgr. Au în 10 cmc.) La 10 cmc. soluție de aur coloidal adăogă câte 5 cmc. de soluție de $Zr(OH)_4$. Observă că

16,2 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare de Au
3,2 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare de Au
1,9 mgr. ZrO_2	Cîteva fulgi
1,6 mgr. ZrO_2	Precipitare completă
0,65 mgr. ZrO_2	Foarte mici fulgi
0,32 mgr. ZrO_2	Foarte mici fulgi
0,065 mgr. ZrO_2	Nu-i precipitare

Cantitatea de 1,4 mgr. Au coloidal este precipitată încă de

- 4 mgr. CeO_2 coloidal
- 3 mgr. Fe_2O_3 coloidal
- 2,5 mgr. ThO_2 coloidal
- 0,3 mgr. Cr_2O_3 coloidal
- 0,1 mgr. Al_2O_3 coloidal

Tot așa, 28 mgr. Sb_2S_3 coloidală sînt complet precipitate de

- 32 mgr. Fe_2O_3 coloidal
- 20 mgr. ThO_2 coloidal
- 11 mgr. ZrO_2 coloidal
- 3 mgr. Cr_2O_3 coloidal
- 2 mgr. Al_2O_3 coloidal

sau 24 mgr. As_2S_3 coloidală de către

13 mgr. Fe_2O_3 coloidal
6 mgr. ThO_2 coloidal
4 mgr. CeO_2 coloidal
0,5 mgr. Cr_2O_3 coloidal
2,0 mgr. Al_2O_3 coloidal

Coloide protectoare

Un coloid puțin sensibil la acțiuni de precipitare, adăogat la altul mai sensibil, poate să înconjoare granulele celui de-al doilea, fiind adsorbit de dînsul și astfel să-l facă mai puțin sensibil la acțiunile de precipitare. Așa, de exemplu, gelatina apără Au coloidal de precipitare. Acestea-s coloidele protectoare. În această categorie, pe lîngă gelatină, mai putem cita guma arabică și soponul.

Precipitarea coloidelor cu electrolite

Cînd la soluția unui coloid adăogăm un electrolit, granulele de coloid vor putea adsorbi în chip selectiv ioni încărcăți cu electricitate de nume contrar celei de pe granule. În modul acesta, masa electrică de pe granule va fi parțial sau total neutralizată și granulele aglomerîndu-se vor putea da precipitat.

Graham a observat precipitarea cu săruri. În 1882, Schulze a studiat fenomenul din următorul punct de vedere: el determina concentrarea de electrolit care trebuia adăugată la soluții coloidale de sulfură de As, pentru ca să determine început de precipitare. Schulze a constatat că, la precipitarea sulfurei de arsenic, anionul electrolitului nu joacă nici un rol. Precipitarea atîrnă numai de cation și valența metalului joacă un rol hotărîtor. Trebuie adăogate cantități mici de cation al unui metal trivalent, pentru a produce tulburarea soluției. În același scop, trebuie adăogată cantitate mai mare de sare de metal bivalent și cantități și mai mari de sare de metal monovalent. Aceste cantități stau între dînsese în raportul

1	30	1650
metal trivalent	metal bivalent	metal monovalent

Prost a constatat același lucru la precipitarea hidrosolului de SCd ; Picton și Linder la hidrosol de Sb_3S_3 . Acești din urmă au constatat chiar că o parte din electrolit era adsorbită de gelul precipitat. Teoria fenomenului fu dată de Whetham. O redăm după Hamburger¹. Pentru precipitarea coloidului, este nevoie de o cantitate minimă de electricitate, care trebuie să se depue pe o particulă de coloid. Această cantitate de electricitate este aceea ce corespunde cationului metalului trivalent. Cu o cantitate mai mică, precipitarea nu poate avea loc. Pentru precipitare este deci nevoie ca o particulă de coloid să adsoarbă 1 ion trivalent, $1\frac{1}{2}$ ion bivalent ori 3 ioni monovalenți.

Probabilitatea ca un ion trivalent să lovească o particulă de coloid este proporțională concentrării c a sării și este dată de Ac . Acest product este totdeauna mai mic decât 1, căci dacă am avea $Ac = 1$, probabilitatea fenomenului s'ar transforma în siguranță. Pentru ca doi ioni bivalenți să lovească în același timp particula, probabilitatea este $(Ac)^2$, iar pentru lovirea în același timp a particulei de 3 cationi monovalenți, probabilitatea este $(Ac)^3$. Când începutul de precipitare are loc, cele 3 probabilități sînt egale și deci vom avea

$$Ac_3 = (Ac_2)^{3/2} = (Ac_1)^3 = B$$

unde B e o constantă. Se vede atunci că

$$c_3 = \frac{B}{A}; \quad c_2 = \frac{B^{2/3}}{A} \quad \text{și} \quad c_1 = \frac{B^{1/3}}{A}$$

de unde

$$c_3 : c_2 : c_1 = B : B^{2/3} : B^{1/3}$$

Admiterea aceleiași constante A în cele trei cazuri nu corespunde decât în chip aproximativ realității. Experimental se găsește că

$$\frac{c_1}{c_3} = 1650 = \frac{B^{1/3}}{B} = B^{-2/3}$$

De aici, se calculează $B = 0,00001492$. Atunci raportul

$$\frac{c_3}{c_2} = \frac{B}{B^{2/3}} = \frac{1}{40}$$

¹ *Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medizinischen Wissenschaften*, vol. 3, pag. 192 (1904).

Cantitatea de cation bivalent trebuie să fie cam de 40 de ori mai mare decât a ionului trivalent. Observația dă, cum am văzut, $c_2 = 30c_3$. Sulfura de Sb coloidală merge la polul pozitiv; particulele sînt negative.

Hardy a studiat precipitarea oxizilor coloidali $\text{Fe}(\text{OH})_3$, acid silicic etc., cari merg la polul negativ (granule pozitive). În conformitate cu teoria dezvoltată mai sus, rolul hotărîtor în precipitare îl joacă acum anionul electrolitului. Trebuie cantitate mai mare de anion monovalent decât bivalent pentru precipitare și cantitatea cea mai mică e de sare cu anion trivalent. Albumina fiind încărcată deosebit, după cum se găsește în soluție acidă (granule pozitive) ori bazică (granule negative), se vede că precipitarea ei alcătuiește un fenomen mai complicat.

Nu numai coloidele, ci și suspensiunile sînt precipitate de electrolite. În felul acesta explică Spring formarea deltelor, cînd apa tulbure a rîurilor dă în apa sărată (cu electroliți) a mărilor. În precipitarea coloidelor, avem fenomenul de aglomerare: particule mici se unesc pentru a da părți din ce în ce mai mari. Fenomenul invers, cînd plecăm de la aglomerări mari de molecule și trecem la sisteme cu particule mici împrăștierte se numește peptizare, căci amintește fragmentările materiilor albuminoide. Așa gelatina ușurează pulberizarea metalelor ductile; cerneala metalică se face prin sfarmare fină în prezența mierei. Apa adsorbită de tanin îl peptizază. Acetatul de amidă dă cu piroxilina soluție coloidală. Soluțiile de cauciuc în lichide organice sînt coloidale.

Uneori e nevoie de două lichide pentru a peptiza unele substanțe: nitrații de celuloză se peptizază mai ușor de un amestec de alcool și eter, gelatina de apă + alcool ori apă + acetonă, caseina în amestec de piridină și apă. Adăogarea unui alt neelectrolit ușurînd peptizarea, arată că neelectrolitul joacă rol de protector al coloidului. Așa zaharoza împiedică precipitarea ClAg coloidală, a CrO_4Ag_2 , a silicatului de calciu. Peptizarea se poate face și sub influența unor ioni, cari adsorbiți de granule le comunică mase electrice. Mulți oxizi sînt peptizați de săruri, dînd sări bazice. Iodura de K în soluție peptizază gelatina. Coloidele fiind sisteme de particule dispersate într'un mediu oarecare, se vede că orice corp poate îmbrăca starea coloidală.

Cataliza prin coloide. Granulele mici suspendate oferă o suprafață foarte mare. În acest caz, ele lucrează catalizând unele reacții. Am amintit studiile lui Bredig relative la cataliza discompunerii apei oxigenate prin platina coloidală, precum și faptul constatat, că unele substanțe în cantități foarte mici otrăvesc catalizatorul, nimicindu-i acțiunea.

Aplicații ale chimiei coloidale

În chimia analitică. Multe precipitate trec prin filtre și este nevoie de luat măsuri pentru formarea de granule cât mai mari, cari să nu poată trece prin porii filtrelor. În reacția pentru aur, numită purpura lui Cassius, avem de-a face cu precipitat compus din două coloide: aur și acid stanic, cari se adsorb. În perlele de borax, avem de multe ori colori datorite metalului împrăștiat coloidal. Cu Au avem perle de la culoarea roz-roșă, pînă la violet și albastru, după gradul de dispersitate a aurului redus. Cu Ag se obțin perle de la galbăn la brun, cu platină perle violete. Reacția se caracterizază prin marea ei sensibilitate. Se pot constata cantități pînă la două milionimi dintr'un mgr. În reacția Ley pentru deosebirea unei probe de miere naturală de alta artificială, joacă rol coloidele. Reducînd soluția de AgNO_3 amoniacală cu soluție foarte diluată de miere naturală, se obține argint coloidal de culoare roș-gălbie, pe cînd cu mierea artificială avem o culoare mai mult verzuie. Avem un grad de dispersitate mai mare a Ag coloidal produs cu mierea naturală, din cauza unor cantități foarte mici fie de materii albuminoide, fie de oloiuri eterice.

În fotografie, părțile de ClAg atinse de lumină prezintă colori foarte variate, ceea ce nu se poate împăca cu admiterea formării unei subcloruri. Lüppo-Cramer a arătat că avem de-a face de fapt cu Ag coloidal de diferite grade de dispersitate în clorura de Ag neredusă. Reinders întărește această teorie, lăsînd să cristalizeze o sare halogenată a Ag în prezența Ag coloidal. Cristalii adsorb coloidul și dau colorile observate la plăcile fotografice influențate de lumină. Cristali de aceștia adsorb și alte coloide, de exemplu coloranți organici, gelatină, ceea ce dovedește că prin cristalizare în prezența coloidelor nu înșamnă numai decît că am purificat substanța.

În chimia minerală și organică. Mulți acizi silicici s'a arătat că sînt sisteme coloidale de diferite grade de dispersitate; tot așa, acizii stanici. În modificările alotropice de P avem probabil cazuri de coloide, tot așa la S. În chimia organică, multe mase rășinoase, cleioase, glodoase etc. sînt coloide. În

sinteza cauciucului prin polimerizarea izoprenului, se produce întâi un product dizolvit în stare coloidală în izopren, din care e precipitat cauciucul cu alcool.

Mulți coloranți sînt coloide, a căror culoare variază cu gradul de dispersitate. Fermenții organici sînt în stare coloidală. În lichidele cristaline, în multe cazuri avem de-a face cu sisteme disperse. Paneth a arătat că multe soluții de substanțe radioactive în apă sînt soluții coloidale.

În atmosferă avem sisteme disperse. Am citat norii, negurile. Cînd picăturile cresc, avem ploaia, care deci este un fenomen analog cu coagularea coloidelor. Praful cosmic al lui Arrhenius are dimensiunile particulelor coloidale.

În mineralogie, multe colori ale cristalilor se datoresc unor cantități foarte mici de coloid răspîndite în cristal. Cantități minimale de Na metalic în cristal de NaCl comunică acestuia culoarea albăstrie. Siedentopf a și sintetizat asemenea cristali. După mineralogul austriac Cornu, pentru fiecare mineral cristalizat ar putea exista un gel, în care avem particule dispersate. La cuarț avem opalul; alături de gîtă ar fi un stilpnosiderit; pe lîngă sulfurele colorate ale metalelor grele, avem pe cele foarte dispersate negre, indigo etc.

Sînt serii de minerale cari au la bază SiO_2 și se prezintă ca minerale deosebite mulțamită gradului de dispersitate. Cristalii de cuarț sînt alcătuiți din cristale mici, calcedonia nu mai este microcristalină, hialit amorf cu ceva apă, opalul cu 30-40% apă. Apoi, gelul de acid silicic preparat în laborator. Acestea trebuie să arate solubilități deosebite în oxizii alcalini, din cauza gradului deosebit de dispersitate. În seria arătată, solubilitatea crește de la cuarț la acidul silicic gel.

În sfîrșit, prin acțiunea apei, de multe ori mineralele trec în sisteme disperse, geluri ori amestecuri de geluri. Din feldspat rezultă caolin, din serpentin avem talcul, din ferul oligist se obține ocrul etc.

În pămîntul arabil, se cunosc coloide și anume 4 feluri: cele de acid silicic, de hidroxid de Al și combinații cu acidul silicic (argile), hidroxid de fer și humus. Pămînturile fără coloide nu sînt productive.

Coloidele în biologie. În organisme coloidele sînt așa de răspîndite și rolul lor este așa de hotărîtor, încît un autor declară: toate fenomenele vitale au loc într'un sistem coloidal. Materiile albuminoase aparțin coloidelor tipice. Cînd privim la ultramicroscop plasma incoloră a celulei unei alge, se observă

pe fondul negru numeroase particule, de diferite mărimi, cu mișcări foarte vii. Ele se găsesc în necontenită schimbare, în ce privește forma ca și mărimea lor: granulele se apropie, se resping, trec în aglomerate mai mari, altele dispar complet, dînd imaginea vie a materiei coloidale. Plasma apare ca un amestec de hidrosoluri și suspensiuni de grade de dispersitate foarte variate. În afară de granule de albuminoase, avem și granule de lipide. Plasma întreagă se poate asemăna cu o gelatină (un gel), avînd atît proprietăți de corp lichid, cît și de corp solid. În acest sistem, avem în cantitate mare apă (la algele marine, pînă la 96%). Pe vremuri, se credea că mișcările de apă în organisme ar fi cauzate de diferențe de presiune osmotică. Este sigur că și acestea joacă un rol; dar cantitatea de apă și variațiile ei sînt hotărîte mai ales de coloidele din plasmă (M. H. Fischer).

Cele mai neînsemnate cauze pot modifica cantitatea de apă reținută de coloide. Prin adăugare de cantități potrivite de electrolite (acizi, săruri, baze) au loc oscilări considerabile în ce privește cantitățile de apă. Cînd ne gîndim că fermenții sînt și ei coloidal, ni putem închipui ce numeroase și variate fenomene de cataliză și de adsorbție au loc în organisme. În ultimul timp, s'a arătat rolul coloidelor în fecundarea oului, în creșterea oului acestuia fecundat, în contracția musculară, în secrețiune, formarea de edem, reacțiile de imunitate și narcoză. Multe coloide anorganice au întrebuințări terapeutice: sulf coloidal la boli de piele, mercur coloidal la sifilis, argint coloidal la tratamentul antiseptic al rănilor sau al unor boli interne, argintul coloidal la boala de ochi, hidroxidul de paladiu contra îngrășărei.

Aplicații în tehnică. Față de răspîndirea coloidelor în natură, putem fi siguri că ele trebuie să joace un rol important în multe aplicații practice. Fibrele de lînă, bumbac ori matasă constau din geluri animale ori vegetale; coloranții lor, în bună parte sînt coloide, pielea încălțămîntelor este un gel animal; ea este tăbăcită cu coloide, ca taninul. În lemn avem celuloza în diferite forme coloidale. Umflarea lemnului prin absorbire de apă dă puteri așa de mari, încît vechii egipteni o întrebuințau la craparea stîncelor. Lemnul este lipit cu cleiu (cuvîntul colle = cleiu a servit să se formeze cel de coloid).

Oțalul este o soluție solidă coloidală. Hîrtia este făcută din celuloză, cleiul cu care este făcută este coloid și el. Cerneala e și ea o suspensie. În lutul

din care se fabrică cărămizile avem coloide. Grafitul coloidal în apă (aquadag al lui Acheson) ori în oloiuri minerale (oildag) servesc ca unsori; ca coloid protector se întrebuințază taninul.

Metalele coloidale sînt întrebuințate azi la prepararea firelor metalice ale lămpilor incandescente. Metalele coloidale servesc la colorat stecle, cu aur coloidal avem culoarea roșă ca a rubinului. Culoarea atîrnă de mărimea granulelor. Ag coloidal dă steclei culoare galbenă ori brună, Se roșă sau violetă. Rubinul artificial are un oxid de crom în stare coloidală. În ultramarin cu colori așa de variate, avem soluții coloidale de S, iar colorile atîrnă de gradul de dispersitate a granulelor. Artificial putem avea soluții coloidale de S de diferite colori fie în NaCl topită, în perla de borax, în amoniac lichid, în glicerină etc., ale căror colori variază cu mărimea granulelor de sulf. De asemenea, hăuyna, care ca mineral se prezintă cu diferite nuanțe, de la incolor la albastru, are sulf într'un silicat mineral. Coloidele joacă rol în ceramică, ca și în tencuieli. După Cavazzi, în hidratarea ipsosului s'ar forma întîi un hidrat gelatinos al sulfatului de calciu și numai în urmă acesta cristalizază parțial.

În metalurgie, coloidele joacă rol chiar în pregătirea materialului. Așa cu greu se extrage aurul din păturile argiloase. Metalul se găsește în granule foarte fine, înconjurate de hidroxizii și silicații de Al și strîns legate de acestea. E nevoie de distrus pătura protectoare complet. La separarea metalelor prin electroliză, cantități mici de coloide organice, gelatină, albumină, dextrină, dau un precipitat strălucitor, produs din alipirea de particule aflătoare în stare de mare diviziune. Producerea de oglinzi de argint are aceeași cauză.

La metalurgia aliajelor, în special la metalurgia oțălului și fontei, coloidele joacă un rol precumpănitor. Un aliaj de aceeași compoziție chimică dată de analiză poate prezenta proprietăți foarte deosebite în legătură cu structura internă a aliajului. Aceste structuri variază cu numeroase cauze exterioare: variații de temperatură, călire, diferite tratamente mecanice și învechire. Se produc așa tot felul de dispersiuni de C în fer, de la granulele cele mai fine în stare de soluție solidă, pînă la elemente cristaline relativ mari. Productul este cu atît mai de bună calitate, cu cît materialul este mai dispersat. Produsele rezultate conform cu regula fazelor și cu noțiunile de soluții solide

variază deci și cu mărimea granulelor coloidale¹.

Chimia coloidală mai dă loc la interesante fenomene în domeniul colorării, tăbăcării, a industriei celulozei, cauciucului, soponului etc. În industria zahărului, joacă rol important coloidele la separarea zahărului. Multe melase, deși au mult zahăr, sînt vîndute spre a servi la îngrășarea vitelor, din pricină că nu se poate separa zahărul de coloidele ce se găsesc în soluție. Coloidele joacă rol în fabricarea pînei, în închegarea laptelui, în arta culinară la pregătirea maionezei, de exemplu; de asemenea, în cafea, ceai, vin, bere, petrol, gudron, margarină etc.

Pe lîngă bogata literatură ce o poate găsi lectorul în cărțile citate ale lui Vigneron, Hamburger, Nernst, W. Ostwald, cititorul poate să se mai adreseze și la izvoarele următoare².

Cu expunerea coloidelor, am terminat a doua parte a cursului de chimie fizică. Ca și în teoria cinetică, am căutat și în acest volum să ușurăm cititorilor, cari nu prea știu limbele străine, înțelegerea teoriilor de chimie fizică, așa cum le cunoaștem astăzi. De aceea, partea experimentală a fost lăsată în genere pe planul al doilea. Cărțile și revistele de cari ne-am servit sînt indicate atît în prefață, cît și în corpul cărții. În special de mare folos ne-a fost *Chimia teoretică* a lui Nernst, pe care o cităm neconținut și din care am luat multe tabele numerice.

Amintim că Banca Iașilor a binevoit a ni mai da un ajutor, pentru care exprimăm Direcțiunii călduroasele noastre mulțămiri.

Iunie 1905

¹ Detalii în W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, pag. 165 și următoarele (1915).

² A. Müller, *Allgemeine Chemie der Kolloide*, colecția Bredig; The. Svedberg, *Die Methoden zur Herstellung Kolloider Lösungen*; R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* (1920); J. Duclaux, *Les colloïdes* (1920); Arndt, *Die Bedeutung der Kolloide für die Technik*; W. Ostwald, *Manipulations de chimie colloïdale* (1924); Freundlich, *Die Kapillarchemie* (1921); Paul Bary, *Les colloïdes, leurs geleés et leur solutions* (1921, 508 pagini); Paul Bary, *Les colloïdes métalliques. Propriétés et préparations* (1920, 95 pagini); Paul Bary, *Les colloïdes dans l'industrie. Le caoutchouc* (1923, 255 pagini); numeroase reviste, ca *Revue générale des colloïdes*, *Kolloid Zeitschrift* etc.

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA” DIN IAȘI

700511 Iași, Păcurari 9, tel./fax 0232 314947

Apărut: 2010
Comanda: 475



Informații și comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

Profesorul **Petru Bogdan** (1873-1944),
personalitate de prim rang a științei,
este inițiatorul chimiei fizice în România.

A obținut licența la Facultatea de Științe din Iași
și, ulterior, lucrează în Germania cu Ostwald și Van't Hoff.
Obține titlul de doctor în Germania cu o teză referitoare
la numerele de transport ale ionilor. În anul 1924 profesorul
Petru Bogdan primește titlul de *doctor honoris causa*
al Universității din Nancy iar în anul 1926 este ales
membru titular al Academiei Române.

În intervalul 1921-1929, profesorul **Petru Bogdan**,
de la Facultatea de Științe a Universității din Iași,
a publicat primul curs de chimie fizică din România,
intitulat *Introducere în studiul chimiei fizicale*.

Volumul de față reia integral
partea a II-a a acestui curs.

Mircea-Odin Apostu

www.editura.uaic.ro



EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI